

# Energietransferprozesse in matrixisolierten van–der–Waals–Komplexen

Inaugural – Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
  
Andreas Klein  
  
aus Köln

Köln, 2001

Berichterstatter: PD Dr. M. S. Gudipati (Universität zu Köln)  
Prof. Dr. G. Hohlneicher (Universität zu Köln)  
Tag der mündlichen Prüfung: 22.05.2001

**Meiner Familie**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1998 bis Februar 2001 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Herrn PD Dr. Murthy Gudipati danke ich für die intensive Zusammenarbeit, das fortwährende Interesse an meiner Arbeit und zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen, die mir ein wesentlich tieferes Verständnis von in der Natur ablaufenden Prozessen ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. Georg Hohlneicher danke ich, daß er mit seinen interessanten Vorlesungen mein Interesse für physikalische Chemie geweckt hat, sowie für seine bereitwillige Übernahme des Co-Referats.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, Dr. Martin Kalb, Frank Schouren und Robert Wagner danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit, welche die Messungen bei BESSY I immer produktiv und kurzweilig machte.

Herrn Dr. Gonska danke ich für die administrative Unterstützung dieser Arbeit und die Bereitstellung des Laborextraktors.

Frank Assenmacher, Dominik Bremm, Robert Wagner und Johannes Weber danke ich für das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls Physikalische Chemie II, Britta Göötz, Helge Haberkern, Ruth Bruker und Michael Hoffmann danke ich (nicht nur) für das sehr angenehme Arbeitsklima.

Den „Ehemaligen“ Dr. Michael Beck, Dr. Lydia Drews, Dr. Anja Gildenpfennig und Dr. Karsten Malsch und danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen.

Herrn Dr. G. Reichhardt danke ich für die technische Betreuung während der Meßzeiten bei BESSY I.

Der BESSY m.B.H und insbesondere Herrn Dr. W. Braun danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie unter Leitung von Herrn H. Metzner danke ich für die Unterstützung bei der Bewältigung apparativer Probleme.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Energietransferprozesse . . . . .	5
2.1.1	Energietransfer nach FÖRSTER . . . . .	6
2.1.2	Energietransfer nach DEXTER . . . . .	8
2.1.3	Photochemisch induzierter Energietransfer . . . . .	10
2.2	Angeregte Zustände . . . . .	11
2.2.1	Die SCHRÖDINGER-Gleichung . . . . .	11
2.2.2	DAS HARTREE–FOCK–Verfahren . . . . .	13
2.2.3	Störungstheorie . . . . .	17
2.2.4	Das CI–Verfahren . . . . .	19
2.2.5	Das CASPT2–Verfahren . . . . .	24
2.2.6	Basissätze . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>29</b>
3.1	Matrixisolationsspektroskopie . . . . .	29
3.2	Spektroskopischer Aufbau in Köln . . . . .	31
3.2.1	Die Matrixisolutionsapparatur in Köln . . . . .	31
3.2.2	Experimenteller Aufbau des Meßplatzes . . . . .	32
3.3	Spektroskopischer Aufbau in Berlin . . . . .	37
3.3.1	Das Synchrotron BESSY I . . . . .	37
3.3.2	Die Matrixisolutionsapparatur in Berlin . . . . .	40
3.4	Verwendete Substanzen . . . . .	47

<b>4</b>	<b>Laserexperimente</b>	<b>49</b>
4.1	Einleitung . . . . .	49
4.2	CS <sub>2</sub> -Experimente . . . . .	50
4.2.1	Photolyse . . . . .	50
4.2.2	Zuordnung der IR-Banden . . . . .	54
4.2.3	Emissionsspektren . . . . .	59
4.3	OCS-Experimente . . . . .	74
4.3.1	Photolyse . . . . .	74
4.3.2	Zuordnung der IR-Banden . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Synchrotronexperimente</b>	<b>89</b>
5.1	Einleitung . . . . .	89
5.2	CS <sub>2</sub> -Experimente . . . . .	90
5.2.1	Photolyse von CS <sub>2</sub> . . . . .	90
5.2.2	Energietransfer im SC···S-Komplex . . . . .	104
5.3	OCS-Experimente . . . . .	126
5.3.1	Photolyse von OCS . . . . .	126
5.3.2	Energietransfer im OC···S-Komplex . . . . .	134
5.4	SO <sub>2</sub> -Experimente . . . . .	149
5.4.1	SO <sub>2</sub> -Nachweis . . . . .	149
5.4.2	Photolyse von SO <sub>2</sub> . . . . .	154
5.4.3	Energietransfer von S auf ArO . . . . .	160
5.5	Das CO/SO-System . . . . .	170
5.5.1	Darstellung des CO/SO-Systems . . . . .	170
5.5.2	Energietransfer von CO auf SO . . . . .	176
<b>6</b>	<b>Theoretische Untersuchungen</b>	<b>189</b>
6.1	Einleitung . . . . .	189
6.2	Potentialkurven von CS <sub>2</sub> . . . . .	191
6.3	Potentialkurven von CO <sub>2</sub> . . . . .	206
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>215</b>
	<b>Literatur</b>	<b>220</b>

# Abkürzungsverzeichnis

ANO	atomic natural orbital
BESSY I	Berliner Elektronenspeicherring–Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbh
bzw.	beziehungsweise
CASPT2	complete active space perturbation theory 2nd order
CASSCF	complete active space SCF
ccpVDZ	correlation consistent polarized Valence Double Zeta
ccpVTZ	correlation consistent polarized Valence Triple Zeta
CGTO	contracted Gaussian type orbital
CNDO	complete neglect of differential overlap
CSF	configuration state function
DFT	density functional theory
d. h.	daß heißt
Fa.	Firma
FTIR	fourier transformed IR
GTO	Gaussian type orbital
HF	Hartree–Fock
INDO	intermediate neglect of differential overlap
irr. Darst.	irreduzible Darstellung
Lit.	Literaturstelle
LYP	Lee–Yang–Parr correlation functional
MCSCF	multi–configuration SCF
MP $n$	$n$ –th order Møller–Plesset perturbation theory
PC	Personal Computer

PGTO	primitive Gaussian type orbital
RASSCF	restricted active space SCF
RHF	restricted closed-shell Hartree-Fock
SCF	self-consistent field
SCI	configuration interaction with singly excited states
SDCI	configuration interaction with singly and doubly excited states
STO	Slater type orbital
UHF	unrestricted Hartree-Fock
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuum-Ultraviolett
ZDO	zero differential overlap
ZPL	zero phonon line

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Energietransfer nach dem FÖRSTER-Mechanismus . . . . .	7
2.2	Energietransfer durch Elektronenaustausch . . . . .	9
2.3	Photochemisch induzierter Energietransfer . . . . .	11
2.4	Das HARTREE-FOCK-Limit . . . . .	15
2.5	Anregungen im CAS- und RAS-Verfahren . . . . .	22
3.1	Die Kölner Matrixapparatur . . . . .	32
3.2	Experimenteller Laseraufbau . . . . .	34
3.3	Der Farbstofflaser . . . . .	36
3.4	Die Eigenschaften von Synchrotronstrahlung . . . . .	39
3.5	Das Pumpsystem der Matrixapparatur in Berlin . . . . .	41
3.6	Die Matrixapparatur in Berlin . . . . .	42
3.7	CS <sub>2</sub> -Abscheidung bei BESSY I . . . . .	44
3.8	Photonenfluß des 3m-NIM-1 Monochromators . . . . .	46
4.1	CS <sub>2</sub> -Gasphasenspektrum . . . . .	51
4.2	IR-Spektren einer CS <sub>2</sub> /Ar-Matrix . . . . .	52
4.3	Die CS-Schwingungsbande . . . . .	53
4.4	IR-Spektren der CS <sub>2</sub> ( $\nu_3$ )-Schwingung . . . . .	55
4.5	Differenzspektrum der CS-Schwingungsbande . . . . .	56
4.6	Emissionsspektrum nach der CS <sub>2</sub> -Photolyse . . . . .	61
4.7	Die S( <sup>1</sup> S → <sup>1</sup> D)-Emission nach Laseranregung von CS . . . . .	62
4.8	Die S <sub>2</sub> (B'' <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> → X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> )-Thermolumineszenz . . . . .	73
4.9	OCS-Gasphasenspektrum . . . . .	75
4.10	Emissionsspektren nach OCS-Photolyse . . . . .	76
4.11	IR-Spektren einer OCS/Ar-Matrix . . . . .	78

4.12	Detailliertes IR-Spektrum der CO-Bande . . . . .	80
4.13	Potentialkurven der elektronischen Zustände von S <sub>2</sub> . . . . .	83
4.14	Thermolumineszenzspektren . . . . .	86
5.1	Absorptionsspektren des CS <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ← X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )-Übergangs . . . . .	91
5.2	CS <sub>2</sub> -Potentialkurven . . . . .	93
5.3	Anregungsspektren bei Detektion der CS(a <sup>3</sup> Π → X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )-Emission . . . . .	95
5.4	Potentialkurven der niedrigliegenden CS-Zustände . . . . .	97
5.5	Emissionsspektren nach CS-Anregung . . . . .	98
5.6	Vergleich der Emissionen aus Abbildung 5.5 . . . . .	99
5.7	Intensitätszuwachs der S( <sup>1</sup> S → <sup>1</sup> D)-Emission . . . . .	101
5.8	Der S <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> ← X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> )-Übergang . . . . .	103
5.9	Schematische Darstellung der S <sub>2</sub> -Potentialkurven . . . . .	104
5.10	Der Energietransfer von CS auf S . . . . .	106
5.11	Die S( <sup>1</sup> S → <sup>1</sup> D)-Emission I . . . . .	108
5.12	Potentialkurven von ausgewählten ArS-Zuständen . . . . .	111
5.13	Der photochemisch induzierte Energietransferprozeß in SC· · S in einer relaxierten <i>site</i> . . . . .	116
5.14	Der photochemisch induzierte Energietransfer in SC· · S in ei- ner nichtrelaxierten <i>site</i> . . . . .	119
5.15	Der Energietransfer von S auf CS . . . . .	124
5.16	Anregungsspektren bei Detektion der S( <sup>1</sup> S → <sup>1</sup> D)-Emission I .	127
5.17	Anregungsspektren bei Detektion der S( <sup>1</sup> S → <sup>1</sup> D)-Emission II	129
5.18	Die S( <sup>1</sup> S → <sup>3</sup> P)-Emission . . . . .	130
5.19	Photolyse von OCS . . . . .	131
5.20	CASSCF-Kurven der Singulettzustände von OCS . . . . .	132
5.21	Elektronische Spektren des SO-Moleküls . . . . .	133
5.22	Die CO(A <sup>1</sup> Π ← X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )-Banden . . . . .	136
5.23	Die S( <sup>1</sup> S → <sup>1</sup> D)-Emission II . . . . .	137
5.24	Photolyse von OCS zu OC· · S . . . . .	138
5.25	Photochemisch induzierter Energietransfer in OC· · S . . . . .	139
5.26	Die CO(a <sup>3</sup> Π → X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )-Emission . . . . .	144
5.27	Photochemisch induzierter Energietransfer von S auf CO . . .	145

5.28	Anregungsspektren im VUV-Bereich nach OCS-Photolyse . .	147
5.29	Höher angeregte SO <sub>2</sub> -Zustände im VUV-Bereich . . . . .	150
5.30	Spektren des SO <sub>2</sub> ( $\tilde{C}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ )-Übergangs . . . . .	151
5.31	Vergleich von bei Beobachtung der O( <sup>1</sup> S → <sup>1</sup> D)-Emission auf- genommenen Anregungsspektren . . . . .	153
5.32	Elektronische Zustände von SO <sub>2</sub> . . . . .	155
5.33	Photolyse von SO <sub>2</sub> . . . . .	157
5.34	Die SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )-Emission . . . . .	158
5.35	Anregungsspektren der Photolyseprodukte von SO <sub>2</sub> im VUV- Bereich . . . . .	159
5.36	MRCI-Potentialkurven von SO <sub>2</sub> . . . . .	163
5.37	Potentialkurven für verschiedene Zustände von SO . . . . .	164
5.38	Photolyse von SO <sub>2</sub> in der Ar-Matrix (schematisch) . . . . .	166
5.39	Empirische Kurven von ArO . . . . .	167
5.40	Energietransfer von S auf ArO . . . . .	168
5.41	Photolyse von N <sub>2</sub> O . . . . .	171
5.42	Zunahme von CO und S während der OCS-Photolyse . . . . .	172
5.43	Energietransfer von CO auf SO . . . . .	174
5.44	Die Triplett-Triplett-Banden von CO . . . . .	175
5.45	Potentialkurven ausgewählter Zustände von CO . . . . .	176
5.46	Vergleich von CO, SO- und S-Anregungsbanden . . . . .	177
5.47	Vergleich der SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )-Banden . . . . .	179
5.48	Eine CO( $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ )-Bande . . . . .	181
5.49	Vergleich der CO( $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ )-Banden . . . . .	183
5.50	Möglichkeiten der SO-Bildung . . . . .	184
5.51	Die SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )-Thermolumineszenz . . . . .	185
5.52	<i>Site</i> -sensitiver Energietransfer von CO auf SO . . . . .	186
6.1	Optimierte CS-Abstände . . . . .	193
6.2	Der aktive Raum für die RASSCF-Rechnungen von CS <sub>2</sub> . . .	197
6.3	RASSCF-Potentialkurven der CS <sub>2</sub> -Dissoziation . . . . .	203
6.4	CASPT2-Potentialkurven der CS <sub>2</sub> -Dissoziation . . . . .	204
6.5	Optimierte CO-Abstände . . . . .	206
6.6	RASSCF-Potentialkurven der CO <sub>2</sub> -Dissoziation . . . . .	210

6.7	CASPT2–Potentialkurven der CO <sub>2</sub> –Dissoziation . . . . .	211
-----	--	-----



# Kurzzusammenfassung

Energietransferprozesse in Edelgasmatrizen nach der Photolyse von (I) CS<sub>2</sub>, (II) OCS, (III) SO<sub>2</sub> und (IV) N<sub>2</sub>O/OCS werden mit Hilfe von Synchrotron- und Laserstrahlung in Ar-Matrizen charakterisiert.

(I,II) Der photochemisch induzierte Energietransfer, der erstmals im VAN-DER-WAALS-Komplex OC...O nach CO-Anregung beobachtet wurde, wird in den Komplexen SC...S und OC...S untersucht. Die Umstände, unter denen dieser Energietransfer über die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission nachgewiesen werden kann, werden mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen analysiert. Wichtige Ergebnisse sind: (a) OCS und CS<sub>2</sub> werden im Gegensatz zu CO<sub>2</sub> nicht in einer einfach substituierten *site* abgeschieden, sondern ausschließlich in einer zweifach oder höher substituierten *site*. Die Art der *site*, in welche die Moleküle eingebaut werden, beeinflusst, wie im schon Fall von CO<sub>2</sub> bekannt, erheblich das spektroskopische Verhalten der Komplexe. (b) Der <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustand von CO<sub>2</sub>, OCS und CS<sub>2</sub> hat einen empfindlichen Einfluß darauf, ob die (<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission von Sauerstoff bzw. Schwefel nach dem photochemisch induzierten Energietransfer detektiert werden kann. (c) Im SC...S-Komplex ist die Detektion der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission davon abhängig, ob der Komplex in einer zweifach substituierten *site* oder in einer höher substituierten *site* vorliegt. (d) Der Energietransfer von S auf CO im OC...S-Komplex folgt ebenfalls dem photochemisch induzierten Mechanismus.

(III) Nach der SO<sub>2</sub>-Photolyse in der Ar-Matrix entstehen die Produkte SO, O und S, die nicht als VAN-DER-WAALS-Komplexe vorliegen. Es wird der Energietransfer von S auf ArO detektiert. Diese Energieübertragung verläuft wahrscheinlich resonant über einen S-Ar-O-Komplex.

(IV) Die gleichzeitige Photolyse von N<sub>2</sub>O und OCS führt neben N<sub>2</sub> zu CO und SO. Die beiden letztgenannten Moleküle werden in zwei verschiedenen *sites* gebildet. In *site* I liegen CO und SO in zwei verschiedenen Kavitäten vor, während sie in *site* II eine Kavität besetzen. Der Energietransfer nach der CO(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Anregung von CO auf SO erfolgt nach dem *Förster*-Mechanismus und findet *ausschließlich* zwischen Spezies derselben *site* statt. Folglich wurde dieser Prozeß *site-sensitiver Energietransfer* genannt.

# Abstract

Energy transfer processes following photolysis of (I) CS<sub>2</sub>, (II) OCS, (III) SO<sub>2</sub> and (IV) N<sub>2</sub>O/OCS are studied in rare gas matrices by means of synchrotron and laser radiation.

(I,II) The photochemically induced energy transfer, which has been observed for the first time in the VAN DER WAALS complex OC...O following CO-excitation, is studied in the complexes SC... and OC...S. The circumstances which lead to the detection of this energy transfer through S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-emission are analysed with the aid of quantum chemical calculations. Important results include: (a) OCS and CS<sub>2</sub> occupy, in contrast to CO<sub>2</sub>, solely a doubly substitutional or a higher substitutional *site*. The type of the *site* which hosts the molecules determines, as in the case of CO<sub>2</sub>, considerably the spectroscopic behaviour of the complexes. (b) The <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub>-state of CO<sub>2</sub>, OCS and CS<sub>2</sub> plays a crucial role on the detectability of the (<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-emission subsequent to the photochemically induced energy transfer. (c) In the case of SC...S-complexes the S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-emission is detected only from the doubly substitutional *site*, but not from a higher substitutional *site*. (d) The energy transfer from S to CO in the OC...S-complex as well can be explained with a photochemically induced mechanism.

(III) Photolysis of SO<sub>2</sub> in Ar matrices leads to the products SO, O and S, which do not form any VAN DER WAALS complex. An energy transfer from S to ArO is detected. This transfer processes probably resonant under participation of an S-Ar-O complex.

(IV) The simultaneous photolysis of N<sub>2</sub>O and OCS leads, in addition to N<sub>2</sub>, to CO and SO. The latter molecules are generated in two different *sites*. In *site* I CO and SO occupy two different cavities, whereas in *site* II these molecules lie close to each other in the same cavity. The energy transfer following the CO(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-excitation occurs via a FÖRSTER-mechanism and proceeds without any exception between species which are located in the same *site*. Consequently this process has been named *site sensitive energy transfer*.

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Untersuchung und Klassifizierung der zwischen zwei Spezies auftretenden Energietransferprozesse ist ein aktueller Forschungszweig, dem seit der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ungebrochenes Interesse entgegengebracht wird. Die grundlegenden, revolutionierenden Arbeiten wurden in den späten vierziger Jahren von FÖRSTER veröffentlicht, der die Theorie des strahlungslosen Energietransfers entwickelte und diesen Prozeß von dem bekannten (von ihm als *trivial* bezeichneten) radiativen Mechanismus abgrenzte [1–3]. Innerhalb des im Rahmen der klassischen Interpretation zu verstehenden FÖRSTER-Prozesses wird, ausgehend von FERMIS Goldener Regel, die Abstandsabhängigkeit der Transferrate über die COULOMB-Wechselwirkung zweier Dipole hergeleitet. Ungeachtet der zahlreichen Widerlegungsversuche, denen die Theorie im Laufe der Zeit ausgesetzt war [4], hat sie bis heute allen Prüfungen standgehalten. Anfang der fünfziger Jahre wurde von DEXTER die Theorie des Energietransfers durch den nichtklassischen Elektronenaustausch ausgearbeitet [5], die nach dem Dipol-Mechanismus verbotene Prozesse über kurzreichweitige Orbitalwechselwirkungen erklärt. Obwohl bis in die jüngste Gegenwart Publikationen erscheinen, welche die beiden Modelle erweitern [6–10] und nicht zuletzt ihre Vereinigung propagieren [11, 12], gelten die fundamentalen Arbeiten von FÖRSTER und DEXTER immer noch als Grundpfeiler der Theorie über den Energietransfer.

Die fortwährende Aufmerksamkeit, die der mechanistischen Aufklärung von Energietransferprozessen zuteil wird, gründet sich darin, daß dieser The-

matik nicht nur in den physikalisch–chemischen Disziplinen, sondern vor allem auch in biologischen Abläufen eine herausragende Rolle zukommt. An erster Stelle muß hier die Photosynthese, sei es in Pflanzen oder Bakterien, genannt werden [13]. Die Fortschritte, die in den letzten zwei Dekaden bei der Erforschung der Kinetik dieses für das Leben essentiellen Prozesses, bei dem die Energie eines durch eine Chlorophylleinheit absorbierten Photons zwischen Pigmentmolekülen über Energietransferprozesse bis in das Reaktionszentrum geleitet wird, sind enorm [14]. Ermöglicht wurde das rasche Vorschreiten der Forschung auf diesem Gebiet durch den Einsatz vielfältiger spektroskopischer Methoden, insbesondere der Fluoreszenz- und der Fluoreszenzerregerspektroskopie, sowie der zeitaufgelösten Spektroskopie.

Die intensive Beschäftigung mit den Wechselwirkungen und Transferprozessen, die zwischen Donator und Akzeptor auftreten, gepaart mit der Verfügbarkeit einer leistungsfähigen, durchstimmbaren Lichtquelle, des Synchrotrons BESSY I, führte 1997 zur Entdeckung eines neuartigen Transferprozesses durch GUDIPATI, den er als *photochemisch induzierten Energietransfer* bezeichnete [15]. Er konnte nachweisen, daß die Photolyse von matrixisoliertem  $\text{CO}_2$  zu einem  $\text{OC} \cdots \text{O}$  VAN-DER-WAALS-KOMPLEX führt, der durch eine Potentialbarriere stabilisiert wird und nicht zu  $\text{CO}_2$  zurückreagiert. Nach der CO–Anregung innerhalb dieses Komplexes findet eine effiziente Übertragung der Energie auf das Sauerstoffatom unter zwischenzeitlicher  $\text{CO}_2$ –Rekombination und erneuter Dissoziation statt. Das Neuartige und Außergewöhnliche, das diesem Mechanismus zugrunde liegt, besteht darin, daß sich die Energieübertragung nicht nur über einen Exciplex, sondern über einen angeregten elektronischen Zustand eines Moleküls, das auch im Grundzustand stabil ist, vollzieht [15–17]. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit widmet sich der Fragestellung, ob ein Energietransfer von CS auf S in dem homologen System  $\text{SC} \cdots \text{S}$  und von CO auf S in  $\text{OC} \cdots \text{S}$  festgestellt werden kann und ob die Übertragung dem Mechanismus des photochemisch induzierten Transfers folgt. Die Komplexe wurden entsprechend  $\text{CO}_2$  *in situ* durch die Abscheidung der Moleküle  $\text{CS}_2$  und  $\text{OCS}$  in einer Argonmatrix und anschließender Photolyse erzeugt.

Die Methode der Matrixisolationsspektroskopie, die 1954 von Pimentel entdeckt wurde [18], eignet sich ausgezeichnet, um unbeständige Spezies zu

stabilisieren und zu spektroskopieren. Bevorzugt werden die inerten Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon wegen ihrer über einen weiten Spektralbereich (IR bis VUV) vorhandenen Transparenz als Wirtsgitter verwendet. Der *Käfigeffekt*, der darüber hinaus allen Matrixgittern zueigen ist, verhindert die Diffusion der Photolyseprodukte aus dem Mutterkäfig und forciert die Rekombination der Fragmente oder alternativ bei Existenz einer Potentialbarriere die Bildung der VAN-DER-WAALS-Komplexe. Ein Aspekt der Matrixtechnik besteht in dem Faktum, daß die Einbaulage der Gastmoleküle in den Wirtskristall deren spektroskopisches Verhalten beeinflußt. Dieses, in der Literatur vornehmlich als *site*-Effekt bekannte Phänomen resultiert aus den Wechselwirkungen der Spezies mit der Umgebung und deren empfindlichen Einflüssen insbesondere auf die Halbwertsbreite und die Lage der Banden. Die Bedeutung, die den *site*-Effekten bei der Untersuchung der Energietransferprozesse zufällt, zeigt sich in dieser Arbeit, womit an dieser Stelle ein wenig vorgegriffen wird, am eindrucksvollsten im System CO/SO. Sowohl CO als auch SO werden in zwei unterschiedlichen *sites* eingebaut. Der Transfer der Anregungsenergie von CO auf SO vollzieht sich aber ausschließlich innerhalb eines *site*-Paares. Konsequenterweise wurde dieser Energietransfertypus von unserer Arbeitsgruppe *site-sensitiver Energietransfer* genannt.

Die Untersuchung des photochemisch induzierten Energietransfers wurde am SO<sub>2</sub>-Molekül fortgeführt. Hierbei stand die Frage im Vordergrund, ob OS $\cdots$ O-Paare ähnlich OC $\cdots$ O-Paaren stabil sind, und ob eine Energieübertragung von SO auf O unter SO<sub>2</sub>-Rekombination auch bei einem im Grundzustand gewinkelten Molekül detektiert werden kann. Die weitere Photolyse von SO führte in geringem Maße zu S und O und überraschenderweise konnte ein Energietransfer von S auf ArO nachgewiesen werden.

Den Abschluß der Arbeit bildet die Untersuchung der Korrelation der Zustände von CS<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> bei der Dissoziation zu SC $\cdots$ S bzw. OC $\cdots$ O mit dem in *Molcas* [19] implementierten RASSCF- und CASPT2-Verfahren. Besonders der abstandsabhängigen Entwicklung des 2<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustands dieser beiden Moleküle, über den CO<sub>2</sub> dissoziiert und dessen Charakter die Detektion des photochemisch induzierten Energietransfers bestimmt, wird hierbei erhöhte Aufmerksamkeit zuteil. Darüber hinaus wurde der Frage nachgegangen, ob die verwendeten theoretischen Methoden die Eigenschaften des

Systems, wie z.B. die zwischen den Komplexen und den Muttermolekülen vorhandene Barriere und die experimentell bekannten Übergangsenergien, gut erfassen.

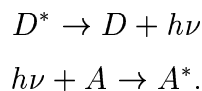
# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Energietransferprozesse

Bei einem Energietransferprozeß wird die Anregungsenergie eines Donators (D) auf einen Akzeptor (A) übertragen. Derartige Transferprozesse können zunächst in radiative und nichtradiative Prozesse unterteilt werden.

Bei einem *radiativen* Transferprozeß wird ein Photon der Energie  $h\nu$ , welches von einem zuvor angeregten Donator ( $D^*$ ) emittiert wird, resonant von einem Akzeptor (A) absorbiert, bevor es einer anderweitigen Detektion zugänglich ist:



Diese Art von Energietransfer wird häufig auch als „trivialer Energietransfer“ bezeichnet, da er mit Hilfe einfacher optischer Gesetze behandelt werden kann [4].

Im Gegensatz dazu existieren *nichtradiative* Energietransferprozesse, die ebenfalls die Resonanzbedingung erfüllen, bei denen die Energie zwischen Donator und Akzeptor aber nicht durch ein Photon, sondern über andere Mechanismen übertragen wird. Donator und Akzeptor dürfen bei dieser Art der Energieübertragung nur einen gewissen räumlichen Abstand voneinander aufweisen, da der Transfermechanismus über eine Dipol–Dipol–Wechselwirkung (FÖRSTER–Typ [1–3, 20]) oder über einen noch kurzreichweitigeren Elektro-

nen austauschmechanismus (DEXTER–Typ [5]) kontrolliert wird.

Beispiele für *nichtresonant* verlaufende Prozesse sind z.B. in kondensierter Materie bekannt, da in einem derartigen Medium die Möglichkeit besteht, die nach dem Transferprozeß überschüssige Energie in Phononen zu dissipieren. Darüber hinaus existieren Mechanismen, bei denen die nichtresonante Energieübertragung nach Donatoranregung über die Bildung eines kurzlebigen Exciplexes ( $D^*-A$ ) erfolgt, der anschließend in den abgeregten Donator ( $D$ ) und den angeregten Akzeptor ( $A^*$ ) zerfällt. Der erste experimentelle Nachweis dieses Prozesses gelang GUDIPATI nach der Photolyse von  $CO_2$  in Argonmatrizen über die Anregung des gebildeten  $CO$ -Moleküls in den  $^1\Pi$ -Zustand und die gleichzeitige Detektion der  $O(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission [15]. Diese Art des Energietransfers wurde als „photochemisch induzierter Energietransfer“ bezeichnet und wird in Kapitel 2.1.3 ausführlich beschrieben.

### 2.1.1 Energietransfer nach Förster

Der Energietransfer nach FÖRSTER (Abbildung 2.1) ist ein strahlungsloser resonanter Prozeß, der ohne Beteiligung von Stoßprozessen zwischen zwei Spezies erfolgt und über den Dipol–Dipol–Wechselwirkungsanteil kontrolliert wird. Obwohl sich die Resonanzbedingung für den trivialen und den nicht-trivialen Prozeß nicht unterscheidet, verläuft der nichttriviale FÖRSTER–Prozeß über einen vollständig anderen Mechanismus. Da der FÖRSTER–Energietransfer über eine Kopplung und damit gegenseitige Beeinflussung der elektronischen Zustände von Donator und Akzeptor verläuft, hat dies zur Folge, daß die Energie nur über einen limitierten räumlichen Abstand effizient übertragen werden kann. Die Kopplung der Donator– und Akzeptor–Zustände ist für optisch erlaubte Übergänge am stärksten.

Für die Übertragungsrate (Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit)  $k_{D^* \rightarrow A}$  des Energietransferprozesses gilt aufgrund der Dipol–Dipol–Wechselwirkung eine  $R^{-6}$ -Abhängigkeit

$$k_{D^* \rightarrow A} \propto \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6. \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 steht die Konstante  $\tau_D$  für die natürliche mittlere Lebensdauer des angeregten Donatormoleküls bei Anwesenheit des Akzeptors. Sie ist mit der Quantenausbeute des Donators ohne Energietransfer  $n_D^0$  über



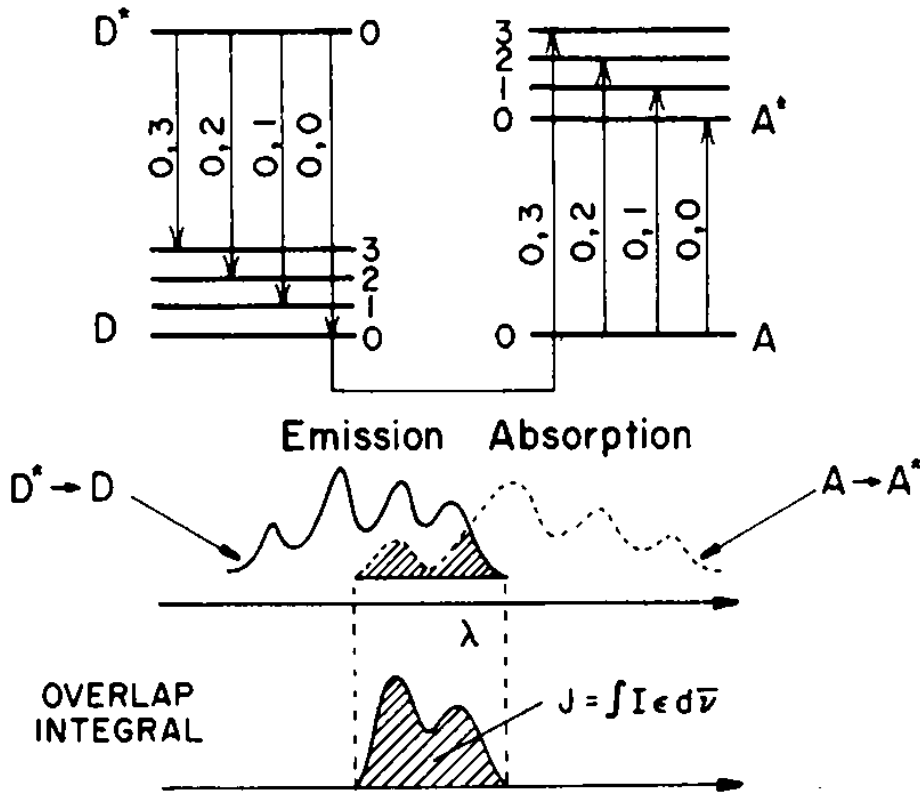


Abbildung 2.1: Energietransfer nach dem FÖRSTER-Mechanismus [4].

die Gleichung  $\tau_D = n_D^0 \cdot \tau_D^0$  verknüpft, wobei  $\tau_D^0$  für die Lebensdauer des angeregten Zustandes ohne Energietransferbeteiligung steht.  $R_0$  ist der sogenannte „kritische“ FÖRSTER-Radius, bei dem die Wahrscheinlichkeit einer Energieübertragung genau derjenigen der spontanen Emission des Donators entspricht. Bei kleineren Radien als  $R_0$  dominiert der Energietransfer, bei größeren entsprechend die intramolekulare Desaktivierung von  $D^*$ .

Für den „kritischen Radius“ zur sechsten Potenz fand FÖRSTER die Gleichung:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10}{128 \pi^6 n^4 N} \frac{2}{3} \int_0^\infty f_D(\tilde{\nu}) \epsilon_A(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-4} d\tilde{\nu}. \quad (2.2)$$

In Gleichung 2.2 bezeichnet  $n$  den Brechungsindex des Lösungsmittels,  $N$  die Avogadrozahl,  $f_D(\tilde{\nu})$  die normierte Fluoreszenzintensität des Donator-

moleküls bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und  $\epsilon_A(\tilde{\nu})$  den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ .

In der Regel liegt  $R_0$  in der Größenordnung bis 100 Å und nimmt um so höhere Beträge an, je größer die Quantenausbeute des Donators und je besser der spektrale Überlapp von Donator und Akzeptor ist. Aus den Gleichungen 2.1 und 2.2 folgt, daß die Energieübertragungsrate nach FÖRSTER für Akzeptorübergänge mit kleiner Oszillatorstärke verschwindend gering wird, da  $\epsilon_A$  kleine Werte annimmt und das Integral somit auch dann praktisch Null wird, wenn der spektrale Überlapp von Donator und Akzeptor ansonsten ausgezeichnet ist. Dies bedeutet, daß z.B. für einen Energietransfer, bei dem ein Singulett–Triplet–Akzeptorübergang involviert ist, nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besteht, nach dem FÖRSTER-Mechanismus abzulaufen. Dagegen kann ein Donatorübergang mit geringer Oszillatorstärke unter Umständen durch die größere Lebensdauer  $\tau_D$  kompensiert werden [4].

### 2.1.2 Energietransfer nach Dexter

Die Übertragung von Energie nach dem DEXTER-Prozeß (Abbildung 2.2) wird durch einen Elektronenaustausch beschrieben und folgt ebenfalls einem resonanten Mechanismus. Der DEXTER-Transfer wird allerdings nicht wie der Energietransfer nach FÖRSTER über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, sondern über das nichtklassische Austauschintegral

$$I = \langle \Psi_{D^*}(1) \Psi_A(2) | \hat{H}_e | \Psi_D(2) \Psi_{A^*}(1) \rangle \quad (2.3)$$

kontrolliert, wobei  $H_e$  die spezifische Austauschwechselwirkung beschreibt. Für die Abstandsabhängigkeit der Energietransferrate ergibt sich eine  $e^{-R}$ -Abhängigkeit, wie in Gleichung 2.4 aufgeführt. Aufgrund des exponentiellen Abfalls der Energietransferrate mit dem Donator–Akzeptor–Abstand erfolgt der Energietransfer nach dem Austauschmechanismus nur über sehr kurze Reichweiten von 5 bis 10 Å.

$$k_{D^* \rightarrow A} = \frac{2\pi}{\hbar} K J e^{\frac{-2R}{L}}. \quad (2.4)$$

$K$  ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen des Donators und des Akzeptors,  $L$  ist der Abstand zwischen Akzeptor und Donator rela-

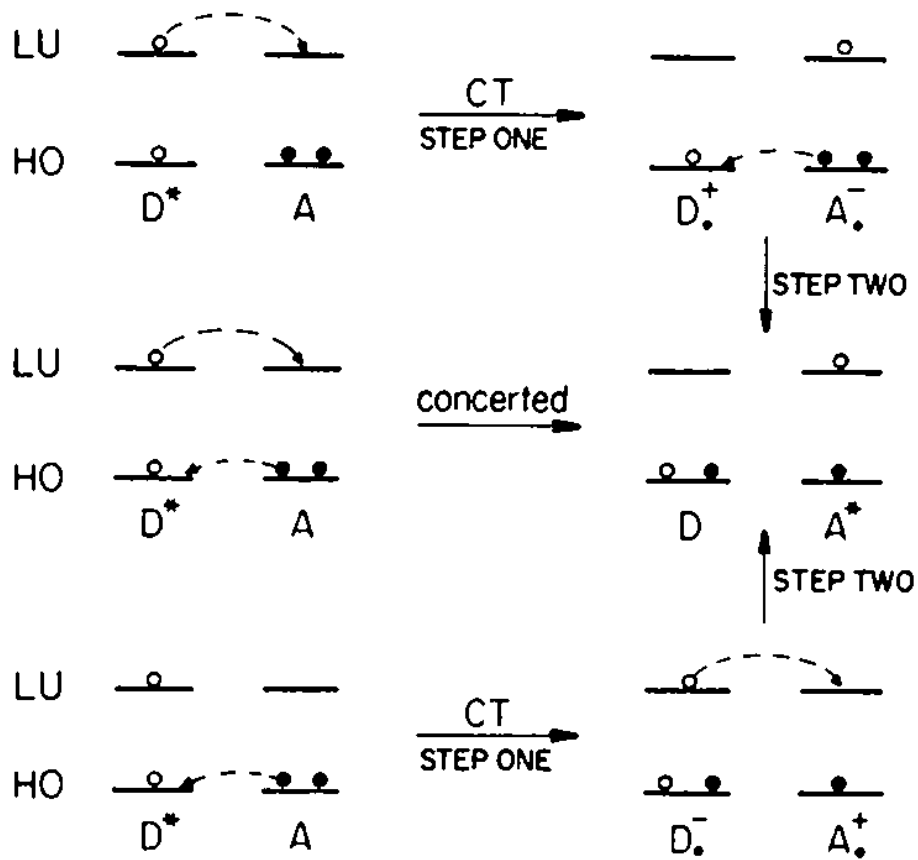


Abbildung 2.2: Energietransfer durch Elektronenaustausch [4].

tiv zu ihrem VAN-DER-WAALS-Abstand und  $J$  ist das spektrale Überlappintegral über die normierten Flächen der Absorptions- und Emissionsbande. Dies bedeutet, daß die Effizienz und damit die Rate des Energietransfers im Gegensatz zum FÖRSTER-Mechanismus unabhängig von der Größe des Übergangsdipolmoments des Akzeptor- bzw. Donatorübergangs ist und somit Triplett-Triplett-Vernichtungsprozesse mit Hilfe des Austauschmechanismus erklärt werden können. Der Austausch der Elektronen kann, wie in Abbildung 2.2 gezeigt ist, beim DEXTER-Transfer-Prozeß nicht nur gleichzeitig, sondern im Grenzfall auch aufeinanderfolgend verlaufen.

### 2.1.3 Photochemisch induzierter Energietransfer

Der photochemisch induzierte Energietransfer konnte zum ersten Mal von GUDIPATI nach der Photolyse von  $\text{CO}_2$  in Argonmatrizen beobachtet und systematisch charakterisiert werden [15, 16]. Die Beobachtungen, die zur Aufstellung der These führten, daß es sich bei dem betrachteten Prozeß um eine neue Art des Energietransfers handelt, seien im folgenden kurz skizziert. Nach Anregung von  $\text{CO}_2$  mit Synchrotronlicht der Wellenlänge 107 nm dissoziiert  $\text{CO}_2$  zu CO und O. Der umgebende Argonkäfig verhindert die Diffusion der entstehenden Spezies, so daß diese beiden Fragmente als OC $\cdots$ O-VAN-DER-WAALS-Paar vorliegen. Nach Anregung in eine beliebige vibronische Bande des  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergangs (z.B. bei 149,5 nm) wird die  $^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D}$ -Emission des Sauerstoffatoms bei 560 nm detektiert. Diese Emission und folglich der Energietransfer von CO auf O werden *nicht* beobachtet, wenn CO und  $\text{O}_2$  gleichzeitig in einer Argonmatrix abgeschieden werden, die Sauerstoffatome anschließend durch Photolyse der  $\text{O}_2$ -Moleküle erzeugt werden (dabei kommt es zu *keiner* Bildung von OC $\cdots$ O-Kontaktkomplexen), und CO wie im vorigen Fall angeregt wird. Zur Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens schlug GUDIPATI einen zyklischen Mechanismus unter Beteiligung einer Rekombination von CO und O in der Matrixkavität vor (Abbildung 2.3). Die Photoanregung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls führt zu  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$  und  $\text{O}(^1\text{S})$ , gefolgt von der  $\text{O}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission bei 560 nm. Anschließend relaxiert das Sauerstoffatom aus dem elektronisch angeregten  $\text{O}(^1\text{D})$ -Zustand in den  $\text{O}(^3\text{P})$ -Zustand, indem es seine Energie auf die Schwingungszustände von CO überträgt. Liegt der OC $\cdots$ O-VAN-DER-WAALS-Komplex nach der erfolgten Desaktivierung im Grundzustand  $\text{OC}(\text{X}^1\Sigma^+)\cdots\text{O}(^3\text{P})$  vor, so ist eine Rückreaktion zu  $\text{CO}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  wegen einer signifikanten Potentialbarriere nicht möglich [17]. Als Folge dessen besitzt der OC $\cdots$ O-VAN-DER-WAALS-Komplex im Grundzustand eine Energie, die 5,5 eV oberhalb derjenigen von  $\text{CO}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  liegt. Die  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Anregung im Komplex führt zur Rückbildung von  $\text{CO}_2$  in einem angeregten Zustand, welches über den  $^1\Sigma_u^+$ -Zustand zu  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$  und  $\text{O}(^1\text{S})$  dissoziiert. Nach sich anschließender  $\text{O}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission relaxiert  $\text{O}(^1\text{D})$  erneut durch Energieübertragung auf die CO-Schwingungszustände, wobei sich wiederum  $\text{OC}(\text{X}^1\Sigma^+)\cdots\text{O}(^3\text{P})$  bildet,

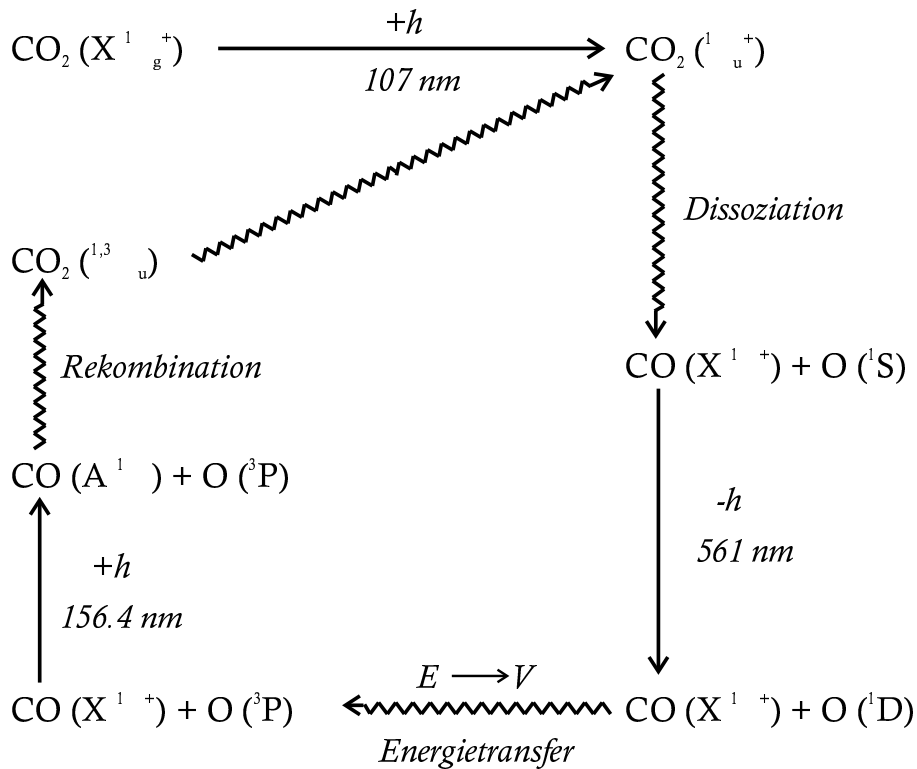


Abbildung 2.3: Photochemisch induzierter Energietransfer [15, 16].

welches dann für einen weiteren Energietransferzyklus zur Verfügung steht. Da das CO<sub>2</sub>-Molekül keinerlei Emission aus einem elektronisch angeregten Zustand zeigt, kann der photochemisch induzierte Energietransferprozeß allerdings nicht direkt, sondern nur indirekt über den Ausschluß aller anderen denkbaren Mechanismen (FÖRSTER, DEXTER, trivialer Energietransfer) bewiesen werden.

## 2.2 Angeregte Zustände

### 2.2.1 Die Schrödinger-Gleichung

Die Eigenschaften atomarer und molekularer Systeme werden durch die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{q}, t)$ , die sich aus der Lösung der nichtrelativistischen zeitabhängigen

gen SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}(\mathbf{q}, t)\Psi(\mathbf{q}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{q}, t) \quad (2.5)$$

ergibt, beschrieben. Für den speziellen Fall, daß der HAMILTON-Operator  $\hat{H}$  zeitunabhängig ist, kann die Gesamtwellenfunktion in einen zeitabhängigen Phasenfaktor  $\phi(t)$  und in eine von der Zeit unabhängige Funktion  $\Psi(\mathbf{q})$  faktorisiert werden. Die zeitunabhängigen Wellenfunktionen  $\Psi(\mathbf{q})$  sind Lösungen der nichtrelativistischen zeitunabhängigen Schrödingergleichung, die für stationäre Zustände gültig ist

$$\hat{H}(\mathbf{q})\Psi(\mathbf{q}) = E\Psi(\mathbf{q}). \quad (2.6)$$

In der BORN-OPPENHEIMER-Näherung, die häufig auch als adiabatische Näherung bezeichnet wird, erfolgt eine Separation der Elektronenbewegung von der Kernbewegung. Diese Vorgehensweise ist in der Regel gerechtfertigt, da sich die leichteren Elektronen im Mittel wesentlich schneller als die das Molekülgerüst bildenden Kerne bewegen, so daß sich die durch die Atomkerne hervorgerufene Änderung des Feldes nicht instantan, sondern parametrisch auf die Elektronen auswirkt. Als Folge dessen hängen die elektronische Wellenfunktion, sowie die elektronische Energie nicht mehr explizit von den Kernkoordinaten ab und die Wellenfunktion kann als Produkt der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi_{el}$  und einer Funktion  $\Phi_{nucl}$ , welche die Kernbewegungen beschreibt, formuliert werden:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \Psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)\Phi_{nucl}(\mathbf{R}_k). \quad (2.7)$$

Der elektronische HAMILTON-Operator  $\hat{H}_{el}$  besitzt in atomaren Einheiten dabei folgende Form:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.8)$$

wobei  $Z_k$  die Ordnungszahl des Atoms  $k$ ,  $r_{ik}$  der Abstand des Elektrons  $i$  mit dem Kern  $k$  und  $r_{ij}$  der Abstand zweier Elektronen mit der Bezeichnung  $i$  und  $j$  sind. Die elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung lautet dann

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = E_{el}(\mathbf{R}_k)\Psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k). \quad (2.9)$$

### 2.2.2 Das Hartree–Fock–Verfahren

Die elektronische SCHRÖDINGER–Gleichung ist exakt nur für Einelektronensysteme wie das einfach positiv geladene Wasserstoffmolekül  $\text{H}_2^+$  lösbar. Für Mehrelektronensysteme, wie sie die meisten Atome und Moleküle darstellen, müssen die Lösungen über ein numerisches Näherungsverfahren gefunden werden, da die SCHRÖDINGER–Gleichung aufgrund der korrelierten Elektronenbewegung nicht separabel ist. Ein grundlegende Näherungsverfahren in der Quantenchemie, das HARTREE–FOCK–Verfahren, welches auch heute noch zur Erzeugung von Startwellenfunktionen für weiterführende, als *post*–HARTREE–FOCK–Verfahren bezeichnete Rechenverfahren dient, wurde von HARTREE [21] und FOCK [22] begründet. Im Rahmen dieses Verfahrens wird die Wellenfunktion als SLATER–Determinante  $\Psi_{SD}$  ausgedrückt (2.10). Die SLATER–Determinante wechselt bei Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen, und genügt dem PAULISchen Antisymmetrieprinzip.

$$|\Psi_{SD}\rangle = |\chi_i(\mathbf{x}_1), \chi_j(\mathbf{x}_2), \dots, \chi_n(\mathbf{x}_N)\rangle. \quad (2.10)$$

Die Funktionen  $\chi_k$  werden als Spinorbitale bezeichnet, welche das Produkt eines Raumorbitals  $\psi\{\mathbf{r}\}$  mit der Funktion des Elektronenspins  $\alpha(\omega)$  bzw.  $\beta(\omega)$  darstellen. Die besten Funktionen für die Spinorbitale  $\chi_k$  sind nach dem Variationsprinzip diejenigen, die das variationale Integral

$$E_0 = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle \quad (2.11)$$

minimieren [23]. Die Lösung dieses Extremwertproblems über die Variation der Spinorbitale führt zu den separierbaren HARTREE–FOCK–Gleichungen

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle. \quad (2.12)$$

In Gleichung 2.12 bezeichnet  $\chi_a$  das Spinorbital des Elektrons  $a$  und  $\epsilon_a$  die entsprechende Energie dieses Elektrons. Der FOCK–Operator  $\hat{f}$  setzt sich aus der Summe des Kern–HAMILTON–Operators  $\hat{h}(1)$  und des HARTREE–FOCK–Einelektronenpotentials  $\hat{V}_{HF}(1)$  zusammen

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \underbrace{\sum_b \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)}_{\hat{V}_{HF}(1)}. \quad (2.13)$$

Der Operator  $\hat{h}(1)$  in Gleichung 2.13 ist dabei die Summe der kinetischen und der potentiellen Energie eines Elektrons mit der Bezeichnung (1)

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (2.14)$$

Der COULOMB-Operator  $\hat{J}_b(1)$  drückt im klassischen Sinne die Abstoßung zweier Elektronen 1 und 2 über die Ladungsdichte aus. Er beschreibt das von einem Elektron 2, welches sich in einem Spinorbital  $\chi_b$  befindet, hervorgerufene Potential an einem Ort  $\mathbf{x}_1$

$$\hat{J}_b(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle. \quad (2.15)$$

Der Austauschoperator  $\hat{K}$  besitzt dagegen als nichtlokaler Operator kein klassisches Analogon

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1). \quad (2.16)$$

Die Größe  $\hat{V}_{HF}(1)$  aus Gleichung 2.13 steht für das gemittelte Potential, welches auf ein Elektron (1) wirkt und von den anderen Elektronen hervorgerufen wird. Damit erfolgt faktisch eine Reduktion des ursprünglichen Mehrelektronenproblems auf ein Eielektronenproblem. Dessen Lösung muß mit Hilfe eines iterativen Prozesses gefunden werden, da der FOCK-Operator  $\hat{f}$  in 2.12 vom Potential  $\hat{V}_{HF}(1)$  abhängig ist und die HARTREE-FOCK-Gleichungen somit einer direkten Lösung nicht zugänglich sind. Dazu werden in einem sogenannten *initial guess* Startwellenfunktionen  $\chi_a^0$  für die Spinorbitale vorgegeben, wodurch der FOCK-Operator bestimmt werden kann und sich aus der Lösung von Gleichung 2.12 ein neuer Satz Spinorbitale  $\chi_a^1$  ergibt. Diese neu errechneten Spinorbitale dienen dann als Startwellenfunktionen eines weiteren Zyklus. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis sich das Potential innerhalb einer bestimmten vorgegebenen Genauigkeit nicht mehr ändert und die endgültigen Wellenfunktionen somit Eigenfunktionen des FOCK-Operators  $\hat{f}$  sind. Da sich das Potential  $\hat{V}_{HF}(1)$  oder gleichermaßen das Feld, welches auf ein bestimmtes Elektron (1) wirkt mit Fortschreiten der einzelnen Rechenzyklen nicht mehr verändert, wird dieses Verfahren in der Regel auch als SCF-Verfahren bezeichnet.



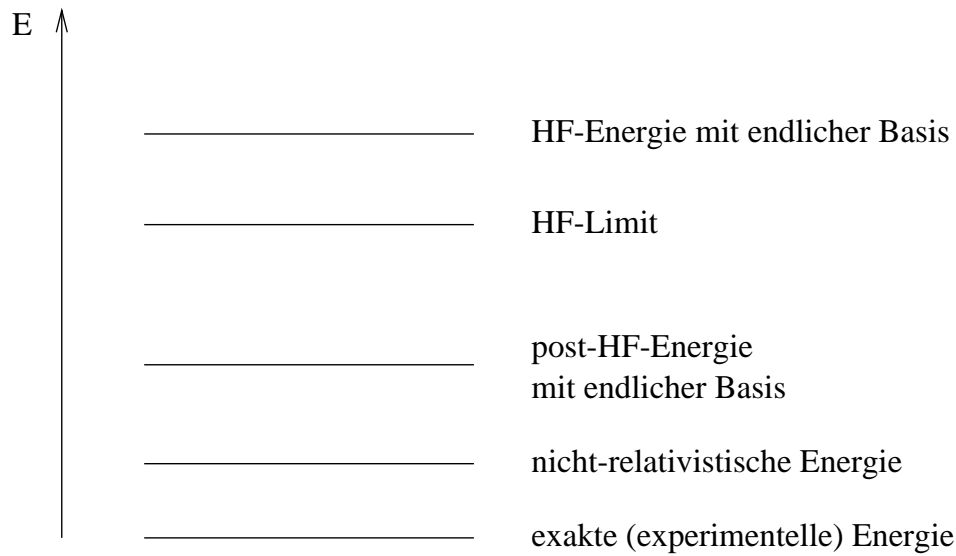


Abbildung 2.4: Das HARTREE-FOCK-Limit.

Eine wichtige Eigenschaft des variationalen HARTREE-FOCK-Ansatzes ist, daß der Energieerwartungswert nicht unterschritten werden kann. Diese, als HARTREE-FOCK-Limit (Abbildung 2.4) bezeichnete Grenze, stellt die bestmögliche Energie dieses Ansatzes dar.

### Matrixdarstellung des Hartree-Fock-Verfahrens

ROOTHAAN drückte die Wellenfunktionen der Orbitale  $\psi_k$  als Linearkombination bekannter atomarer Basisfunktionen  $\phi_i$

$$\psi_k = \sum_{i=1}^N c_{ik} \phi_i \quad (2.17)$$

aus. Dadurch reduziert sich das iterative SCF-Problem auf die lineare Variation der Koeffizienten  $c_{ik}$  und das Problem wird der Matrixalgebra zugänglich. Das Einsetzen der Funktionen  $\psi_k$  in die HARTREE-FOCK-Gleichungen führt für den geschlossenschaligen Fall zu den Roothaangleichungen

$$FC = SC\epsilon, \quad (2.18)$$

welche für den offenschaligen Fall zu den POPLE-NESBET-Gleichungen

$$F^\alpha C^\alpha = SC^\alpha \epsilon^\alpha \quad (2.19)$$

$$F^\beta C^\beta = S C^\beta \epsilon^\beta \quad (2.20)$$

erweitert werden. In diesen Gleichungen bezeichnen  $F^\alpha$  und  $F^\beta$  die Matrixdarstellung der FOCK-Operatoren der Elektronen mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spin in der gewählten Basis, C die Koeffizientenmatrix, S die Überlappmatrix und  $\epsilon$  die Energieeigenwertmatrix. Die Lösung der Pople-Nesbet-Gleichungen bzw. der Roothaan-Gleichungen erfolgt iterativ über die Diagonalisierung der Fockmatrix F, der die Orthogonalisierung der Basis  $\phi_i$  vorausgeht.

### Erfassung der Korrelationsenergie

Ein wesentlicher Nachteil des HARTREE-FOCK-Verfahrens besteht darin, daß die Korrelation der Elektronen, d.h. die voneinander abhängige Bewegung der Elektronen, im Rahmen der Näherung nicht vollständig berücksichtigt wird und die berechnete Systemenergie auch mit unendlich großem Basissatz das HARTREE-FOCK-Limit nicht unterschreiten kann. Dadurch wird eine exakte Berechnung der nichtrelativistischen Energie unmöglich. Zwar wird innerhalb der HARTREE-FOCK-Näherung die korrelierte Bewegung von Elektronen parallelen Spins (FERMI-Korrelation) durch den Ansatz der Wellenfunktion als SLATER-Determinante erfaßt, die Korrelation der Elektronen antiparallelen Spins, sowie die als COULOMB-Korrelation bezeichnete Korrelation durch Ladungsabstoßung bleibt dagegen weitgehend unberücksichtigt. Diese durch die Korrelationseffekte hervorgerufene Differenz der in der HARTREE-FOCK-Näherung berechneten Energie zur nichtrelativistischen Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet. Häufig wird zwischen der *dynamischen* und der *statischen* Korrelationsenergie unterschieden. Die im HARTREE-FOCK-Verfahren nicht berücksichtigte *dynamische* Korrelation beschreibt die paarweise korrelierte Elektronenbewegung und kann über CI-Verfahren erfaßt werden. Im Gegensatz dazu tritt die *statische* Korrelation bei Systemen auf, bei denen das HOMO und das LUMO fast entartet sind. Dadurch treten quasientartete Konfigurationen auf, die durch einen Mehrdeterminantenansatz beschrieben werden müssen. Ein Beispiel hierfür stellen berylliumähnliche Systeme mit fast entartetem 2s und 2p Zustand dar.

### 2.2.3 Störungstheorie

Zur Verbesserung der mit dem HARTREE–FOCK–Verfahren erhaltenen approximierten Wellenfunktionen, sowie zur Erfassung der Korrelationsenergie dienen störungstheoretische Verfahren, die im Gegensatz zu den CI–Verfahren nicht variational, aber größenkonsistent sind. Ein spezielles störungstheoretisches Verfahren für nichtentartete Zustände ist die sogenannte RAYLEIGH–SCHRÖDINGER–Theorie. Hierbei sollen die Lösungen eines Eigenwertproblems

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.21)$$

gefunden werden, dessen HAMILTON–Operator  $\hat{H}$  sich aus der Summe eines HAMILTON–Operators nullter Ordnung  $\hat{H}^0$ , dessen Eigenwerte bekannt seien, und eines Störoperators  $\hat{H}'$ , skaliert mit der Größe der Störung  $\lambda$ , zusammensetzt

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'. \quad (2.22)$$

Handelt es sich bei dem ungestörten HAMILTON–Operator  $\hat{H}^0$  um den FOCK–Operator, so wird diese Unterart der Störungstheorie auch als MØLLER–PLESSET–Störungstheorie bezeichnet. Um diejenigen Wellenfunktionen  $\Psi$  zu finden, die Lösungen zu 2.21 sind, werden die Wellenfunktionen  $\Psi$  und die Eigenwerte  $E$  zunächst in eine Reihe entwickelt

$$|\Psi\rangle = |\Psi_i^0\rangle + \lambda|\Psi_i'\rangle + \lambda^2|\Psi_i''\rangle + \dots \quad (2.23)$$

$$E = E_i^0 + \lambda E_i' + \lambda E_i'' + \dots \quad (2.24)$$

wobei die Wellenfunktionen  $\Psi_i^0$  normalisiert und zu den Störwellenfunktionen orthogonal sein sollen. Werden die Gleichungen 2.23 und 2.24 in Gleichung 2.21 eingesetzt, so werden die inhomogenen Differentialgleichungen (2.25) für die jeweils n-te Ordnung erhalten.

$$\hat{H}^0|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i^0\rangle \quad (2.25)$$

$$\hat{H}^0|\Psi_i'\rangle + \hat{H}'|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i'\rangle + E_i'|\Psi_i^0\rangle \quad (2.26)$$

$$\hat{H}^0|\Psi_i''\rangle + \hat{H}'|\Psi_i'\rangle = E_i^0|\Psi_i''\rangle + E_i'|\Psi_i'\rangle + E_i''|\Psi_i^0\rangle \quad (2.27)$$

$$\vdots \quad (2.28)$$

Die Energien  $n$ -ter Ordnung für  $n > 0$  ergeben sich nach Multiplikation mit  $\langle \Psi_i^0 |$  von links zu

$$E_i^{(n)} = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Psi_i^{(n-1)} \rangle, n > 0. \quad (2.29)$$

Während die Energiewerte für die Störung 0. und 1. Ordnung sofort berechnet werden können, da die Matrixelemente nur die ungestörten Wellenfunktionen  $\Psi_i^0$  und die HAMILTON-Operatoren  $\hat{H}^0$  bzw.  $\hat{H}'$  enthalten, stehen im Matrixelement der Energie 2. Ordnung die Wellenfunktionen 1. Ordnung  $\Psi_i'$ , die erst noch gefunden werden müssen. Im RAYLEIGH-SCHRÖDINGER-Ansatz werden diese Wellenfunktionen  $\Psi_i'$  als Linearkombination von bekannten Eigenfunktionen  $\Phi$  des ungestörten Operators  $\hat{H}^0$  geschrieben

$$|\Psi_i'\rangle = \sum_n' c' |\Phi_i^{(n)}\rangle, \quad (2.30)$$

wobei der Term für  $i=n$  unberücksichtigt bleibt, was das Strich-Symbol (') am Summenzeichen verdeutlicht. Multiplikation mit  $\langle \Psi_i^0 |$  von links und Einsetzen der Wellenfunktionen  $\langle \Psi_i' |$  in Gleichung 2.27 führt unter Ausnutzung von Orthogonalitätsbeziehungen zum Term für die Energie 2. Ordnung, der nur von Eigenfunktionen zu  $\hat{H}^0$  abhängig ist.

$$E_i'' = \sum_n' \frac{|\langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Phi_n \rangle|^2}{E_i - E_n}. \quad (2.31)$$

Die Werte für höhere Energieordnungen können ebenfalls durch Eigenfunktionen von  $\hat{H}^0$  ausgedrückt werden, wobei die Ausdrücke mit höherer Ordnung komplexer werden. Überlegungen über den Charakter der Wellenfunktionen  $\Phi$  führen zum Ergebnis, daß diese Wellenfunktionen aus zweifach angeregten Determinanten aufgebaut sein müssen, da der Zähler in Gleichung 2.31 für einfach angeregte Determinanten wegen des BRILLOUINSchen Theorems [24] verschwindet und höher angeregte Konfigurationen wegen der Zweiteilchen-natur des HAMILTON-Operators keine Wechselwirkung mit der Wellenfunktion  $\Psi_i^0$  aufweisen.

Die Korrelationsenergie wird ab dem Störterm 2. Ordnung erfaßt, da die Störung erster Ordnung schon im HARTREE-FOCK-Ansatz impliziert enthalten ist. Der HAMILTON-Operator  $\hat{H}$  wird aus der Summe des HARTREE-FOCK-HAMILTON-Operators  $\hat{H}_{HF}^0$  und eines Störoperators  $\hat{H}'$  geschrieben

$$\hat{H} = \hat{H}_{HF}^0 + \hat{H}'. \quad (2.32)$$

Die HARTREE–FOCK–Wellenfunktion  $\Psi_{HF}^0$  ist eine Eigenfunktion zu  $\hat{H}_{HF}^0$

$$H_{HF}^0 |\Psi_{HF}^0\rangle = E^0 |\Psi_{HF}^0\rangle, \quad (2.33)$$

wobei  $E^0$  *nicht* die HARTREE–FOCK–Energie  $E_{HF}^0$ , sondern die Summe der Orbitalenergien  $\epsilon_a$  und gleichzeitig die Energie nullter Ordnung ist. Die HARTREE–FOCK–Energie  $E_{HF}^0$  wird statt dessen als Erwartungswert zu  $\hat{H}$  berechnet und setzt sich somit als *Summe* der Energie nullter Ordnung  $E^0$  und der ersten Ordnung  $E'$  zusammen.

$$E_{HF}^0 = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \quad (2.34)$$

$$= \underbrace{\langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{HF}^0 | \Psi_{HF} \rangle}_{E^0} + \underbrace{\langle \Psi_{HF} | \hat{H}' | \Psi_{HF} \rangle}_{E'} \quad (2.35)$$

Somit wird deutlich, daß der erste Korrekturterm zur Verbesserung der HARTREE–FOCK–Energie der störungstheoretische Ausdruck zweiter Ordnung  $E''$  aus Gleichung 2.31 ist.

### 2.2.4 Das CI–Verfahren

Das CI–Verfahren ist ein Ansatz zur Erfassung der Korrelationsenergie und dient zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände. Im Gegensatz zum HARTREE–FOCK–Verfahren werden im CI–Verfahren Mehrdeterminantenwellenfunktionen erzeugt. Dazu werden zunächst wie beim HF–Verfahren Atom– oder Molekülorbitale als Linearkombination eines Basissatzes von Eielektronenwellenfunktionen gebildet, welche anschließend energieselektiert in besetzte und virtuelle Orbitale unterschieden werden. Mit Hilfe dieser Orbitale werden durch die formale Anregung von Elektronen aus besetzten in virtuelle Orbitale Mehrelektronenwellenfunktionen gebildet, die dem PAULISCHEN Antisymmetrieprinzip genügen. Diese Mehrelektronenwellenfunktionen, die als Linearkombinationen von SLATER–Determinanten formuliert werden, werden als CSFs bezeichnet. Die exakte Wellenfunktion  $\Phi_0$  des Systems wird als Linearkombination unendlich vieler CSFs ausgedrückt und liefert für den Fall, daß die Basis vollständig ist, die exakte nichtrelativistische Energie des Systems

$$\Phi_0 = c_0 |\Psi_{SD}\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (2.36)$$

Diese exakte Wellenfunktion wird auch als *full*-CI-Wellenfunktion bezeichnet, da sie alle Anregungen innerhalb des CI-Raumes erfaßt. In der Praxis ist die Berechnung der *full*-CI-Wellenfunktion wegen der großen Anzahl der CSFs meist nicht möglich, weshalb die Expansion ab einem bestimmten Glied abgebrochen werden muß. Die entsprechenden Wellenfunktion werden folglich als *truncated*-CI-Wellenfunktion bezeichnet. Der Beitrag höher angeregter Konfigurationen kann mit Hilfe der DAVIDSON-Korrektur abgeschätzt werden [25].

Die Eigenwerte und damit die Lösungen der Wellenfunktion werden variational über die Expansionskoeffizienten bestimmt. Die Größe des Einflusses der angeregten Konfigurationen auf den HARTREE-FOCK-Grundzustand ist sowohl mittelbar als auch unmittelbar mit dem Grad der Anregung verbunden. Nach dem Theorem von BRILLOUIN [24] besteht keine direkte Kopplung der einfach angeregten Konfigurationen mit dem Grundzustand eines Systems, so daß der Beitrag dieser Konfigurationen zur Gesamtenergie in der Regel nur gering ausfällt. Allerdings ist der Beitrag nicht Null, da einfach angeregte Konfigurationen indirekt über die zweifach angeregten Konfigurationen mit dem Grundzustand wechselwirken.

Die Erfassung der Korrelationsenergie in kleinen Molekülen erfolgt überwiegend über zweifach angeregte Konfigurationen. Die statische Korrelation wird dabei vor allem durch den Übergang von der RHF-Wellenfunktion für geschlossenschalige Moleküle zu einer aus mehreren Determinanten aufgebauten Wellenfunktion beschrieben. Dies ermöglicht eine qualitativ bessere Abbildung der Elektronenanordnung eines Systems. Die verbleibende dynamische Korrelation wird mit steigender Anzahl der Konfigurationen erfaßt. Es muß allerdings betont werden, daß eine strikte Unterscheidung zwischen statischer und dynamischer Korrelation nicht immer möglich und sinnvoll ist.

Eine *full*-CI-Rechnung kann wegen der großen Anzahl der auftretenden Konfigurationen schon bei kleinen Molekülen auch auf heutigen Supercomputern rechentechnisch nicht bewältigt werden, was die Anwendung von Näherungsverfahren notwendig macht. Beim SDCI-Verfahren werden statt aller beliebigen Anregungen innerhalb des Orbitalraums nur die einfachen und zweifachen Anregungen berücksichtigt. Diese den Rechenaufwand erheblich reduzierende Methode hat allerdings wie alle *truncated* CI-Verfahren den

Nachteil, nicht größenkonsistent zu sein. Dies bedeutet, daß die Energie eines Systems, welches aus zwei sehr weit voneinander entfernten Fragmenten aufgebaut ist, im SDCl-Verfahren nicht mit der Summe der Einzelfragmente übereinstimmt, da zur korrekten Behandlung des Gesamtsystems im Vergleich zur Summe der Einzelsysteme höher angeregte Konfigurationen als die maximal erlaubten doppelt angeregten Konfigurationen notwendig wären. Somit wird mit steigender Größe eines Systems das Molekül bei ansonsten gleichen Parametern, wie Anzahl und Art der Orbitale, mit einem *truncated* CI-Verfahren zunehmend schlechter erfaßt. Dies hat zur Folge, daß die Anwendung von *truncated* CI-Verfahren beispielsweise für Kristalle nicht geeignet ist, da der Beitrag zur Korrelationsenergie mit unendlich großer Teilchenzahl  $N$  je Teilchen gegen Null geht.

Die ursprünglichen HARTREE-FOCK-Orbitale sind in einem Eindeterminantenansatz die besten Orbitale, die mit Hilfe des Variationsprinzips gefunden werden können. In einem Mehrdeterminantenansatz können diese Orbitale allerdings ebenfalls mit Hilfe eines variationalen Ansatzes verbessert werden, was die Grundlage der als MCSCF-Verfahren bezeichneten Rechenprozedur bedeutet. Die *truncated* MCSCF-Wellenfunktion wird als Linearkombination geschrieben

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle, \quad (2.37)$$

und während der variationalen Optimierungsprozedur werden sowohl die Koeffizienten  $c_n$  als auch die Wellenfunktionen  $\Phi_n$  in einem SCF-Verfahren optimiert, bis die Energie ein Minimum erreicht. Da das Minimum im Gegensatz zum HARTREE-FOCK-SCF-Verfahren bezüglich zweier linear abhängiger Parametersätze gesucht werden muß, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß ein während der Optimierungsprozedur gefundenes Extremum nicht unbedingt ein Minimum bezüglich aller Orbitalkoeffizienten darstellt, sondern einen Sattelpunkt darstellt. Daher wird bei den MCSCF-Verfahren zusätzlich zur notwendigen Bedingung die hinreichende Bedingung für ein Minimum geprüft, also die zweiten Ableitungen bezüglich der Variation der Orbitalkoeffizienten, während bei den HF-SCF-Verfahren in der Regel nur die notwendige Bedingung geprüft wird. Dieses aufwendigere Prüfungsverfahren ist ein Grund dafür, daß die MCSCF-Prozedur eine schlechtere Perfor-

mance als die SCF-Prozedur besitzt. Es besteht allerdings die Möglichkeit, die zeitaufwendige SCF-Optimierungsroutine bei Bedarf (z.B. in *Molcas*) zu überspringen und die HARTREE-FOCK-SCF-Orbitale als Referenz zur Erzeugung der Konfigurationen zu nehmen. Die eingesparte Zeit kann zur Berechnung zusätzlicher Konfigurationen verwendet werden, womit ein größerer Teil Korrelationsenergie erfaßt werden kann. Es muß aber im Einzelfall geprüft werden, ob eine solche Vorgehensweise gerechtfertigt ist.

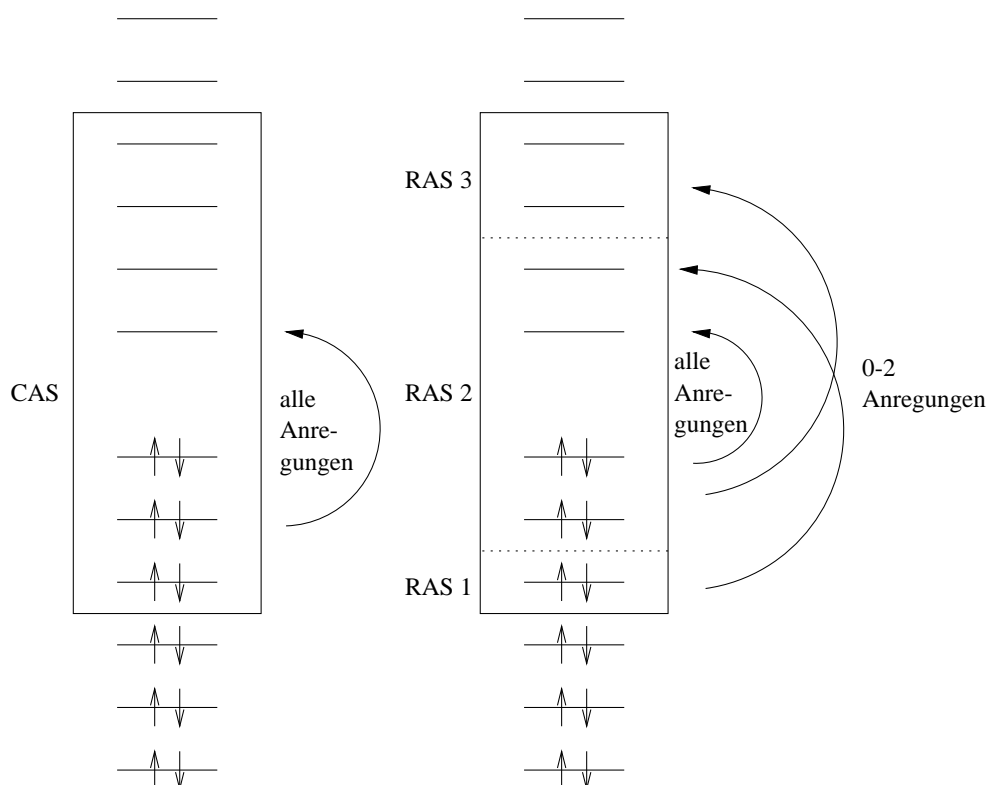


Abbildung 2.5: Anregungen im CAS und RAS-Verfahren [26].

Die MCSCF-Prozeduren können in zwei Ansätze, die heute verfolgt werden, unterteilt werden, in das CASSCF- und das RASSCF-Verfahren. Im CASSCF-Verfahren werden die Orbitale in aktive und inaktive Orbitale unterteilt, wobei innerhalb des aktiven Raums eine vollständige CI-Rechnung erfolgt. Da eine *full*-CI-Rechnung auch innerhalb eines beschränkt großen aktiven Raumes nur unter erheblichem Zeitaufwand durchzuführen ist, können



zur Zeit nicht mehr als ungefähr 14 Orbitale den aktiven Raum umfassen. Dies bedeutet eine erhebliche Einschränkung bezüglich der Orbitale, die für den aktiven Raum in Betracht kommen. In der Regel wird der Raum dermaßen gewählt, daß er die Valenzelektronen umfaßt und wichtige zusätzliche Konfigurationen nicht vernachlässigt werden. Häufig führt chemisches Verständnis bei der Wahl des Raums allein nicht zum Ziel, sondern erst die Durchführung und der Vergleich verschiedener Testrechnung mit unterschiedlich großen aktiven Räumen unter Berücksichtigung des gestellten Problems geben Hinweise auf die Güte der gewählten CASSCF-Orbitale.

Ist eine CASSCF-Rechnung aufgrund der Anzahl der Konfigurationen nicht mehr durchführbar, besteht die Möglichkeit, den aktiven Raum dreizuteilen (Abbildung 2.5). Bei diesem, als RASSCF bezeichneten Verfahren werden die energieärmsten besetzten Orbitalen des bisherigen CAS zu einem Unterraum (RAS1) zusammengefaßt, aus welchem nicht mehr alle Anregungen, sondern nur solche bis zu einem bestimmten Grad berücksichtigt werden. Die höchstliegenden unbesetzten Orbitale bilden den RAS3 und werden in der RASSCF-Prozedur nur bis zu einem bestimmten Höchstgrad besetzt. Der von RAS1 und RAS3 eingeschlossene Raum, in dem wie beim CASSCF-Verfahren ein *full*-CI stattfindet, wird als RAS2 bezeichnet. Alle weiteren Orbitale, aus denen keine Anregungen erfolgen und solche, die während der Rechnung unbesetzt bleiben, werden als inaktiv bzw. sekundär bezeichnet. Es ist leicht einzusehen, daß eine SCI-Rechnung dadurch aufgesetzt wird, daß der RAS2 leer bleibt und keine Konfigurationen erzeugt, während im RAS1 bzw. RAS3 jeweils ein Loch bzw. ein Elektron erlaubt ist. Bei einer SDCI-Rechnung sind dagegen bei ebenfalls leerem RAS2 zwei Löcher/Elektronen erlaubt. Diese Reihe läßt sich für SDT-CI, SDTQ-CI-Rechnungen usw. beliebig fortsetzen.

Es besteht die Möglichkeit, im CASSCF/RASSCF-Verfahren auf einen oder auf mehrere Zustände gleichzeitig zu optimieren. Die Optimierung auf einen einzigen Zustand beschreibt den betrachteten Zustand mit den bestmöglichen Orbitalen und liefert die niedrigstmögliche Energie für den gewählten aktiven Raum und Basissatz. Wird dagegen auf mehrere Zustände optimiert, so liefert die Rechnung gemittelte Zustandsenergien. Da der Aufbau der Wellenfunktionen bei dieser als *state average* Verfahren bezeichneten Me-

thode aus den jeweils gleichen Orbitalen erfolgt, bedingt dies die Orthogonalität dieser Zustände untereinander. Die Optimierung auf mehrere Zustände ist weniger zeitaufwendig, dafür werden die einzelnen Zustände schlechter beschrieben. Mit Hilfe des in Kapitel 2.2.5 beschriebenen CASPT2-Verfahrens können diese Energien allerdings nachträglich noch verbessert werden.

### 2.2.5 Das CASPT2-Verfahren

Das CASPT2-Verfahren für CASSCF-Wellenfunktionen ist ein Verfahren, mit dem die dynamische Korrelation in Molekülen nachträglich erfaßt werden kann. Im Prinzip entspricht die Störungstheorie der im Kapitel 2.2.3 beschriebenen, allerdings sind die Ausgangswellenfunktionen keine HF-Wellenfunktionen, sondern aus mehreren Determinanten aufgebaute Wellenfunktionen. Die Voraussetzung für eine sinnvolle Anwendung der Störungstheorie auf eine CASSCF-Wellenfunktion nullter Ordnung  $\Psi_0$  mit bekannten Eigenwerten ist, daß diese Wellenfunktion einen hohen Referenzwert in der Gesamtwellenfunktion  $\Psi_0 + \Psi^{ST}$  besitzt, wobei  $\Psi^{ST}$  die Störwellenfunktion darstellt. Für den Fall, daß die CASSCF-Wellenfunktion keine gute Referenzwellenfunktion darstellt, wie dies zum Beispiel durch einen schlecht gewählten CAS-Raum der Fall sein kann, ist die Störentwicklung ungültig und in der CASPT2-Rechnung können sogenannte *intruder states* auftreten, die fehlerhaft große Beiträge zur berechneten Energie liefern. Dieses Problem kann in der Regel durch eine Vergrößerung des CAS-Raums behoben werden, wobei allerdings beachtet werden muß, daß dies nur in bestimmten Grenzen möglich ist, da jedes zusätzliche Orbital die Rechendauer erheblich beeinflußt. In Einzelfällen besteht die weitere Möglichkeit, einen *intruder state*, sofern er nur eine geringe Wechselwirkung mit der ungestörten Wellenfunktion besitzt, durch Verkleinerung des *active space* um ein Orbital zu entfernen. Darüber hinaus kann in bestimmten Fällen ein *intruder state* mit Hilfe eines *level shifts* in der CASPT2-Rechnung vermieden werden. Da die Energie eine Abhängigkeit von der Größe des *level shifts* zeigt, muß sie nach Beendigung der Rechnung nachkorrigiert werden. Für den Idealfall, das heißt für kleine *shifts*, unterscheiden sich die korrigierte Energie mit *intruder state* und die unkorrigierte Energie ohne *intruder states* nur um einen minimalen, zu

vernachlässigenden Betrag.

### 2.2.6 Basissätze

In der theoretischen Chemie finden im wesentlichen zwei verschiedene Arten von Basissätzen Anwendung, STOs und GTOs. Beides sind atomzentrierte Basen, die sich am wasserstoffähnlichen Atom orientieren. Die erstgenannten Funktionen vom SLATER-Typ

$$\Phi(\mathbf{STO}) = N r^{n-1} e^{-\chi r} Y_{lm}(\delta, \phi) \quad (2.38)$$

geben sowohl den *cusp* der Atomorbitale bei  $r=0$ , als auch den asymptotischen Abfall für  $r \rightarrow \infty$  korrekt wieder ( $\propto e^{-r}$ ) und sind daher vom theoretischen Standpunkt aus sehr gut geeignet. In Gleichung 2.38 ist  $N$  eine Normalisierungskonstante, während  $Y_{lm}$  Kugelflächenfunktionen bezeichnet. Gebräuchlicher als STOs sind Funktionen vom Gaussiantyp

$$\Phi(\mathbf{GTO}) = x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (2.39)$$

welche die benötigte Rechenzeit für die Evaluierung der Vierzentren-Zweielektronenintegrale  $\langle \chi_m \chi_n | \chi_p \chi_q \rangle$  erheblich reduzieren, da das Produkt zweier GAUSS-Funktionen  $\chi$  direkt als eine Linearkombination weiterer GAUSS-Funktion gebildet werden kann. Die Summe der Variablen  $x$ ,  $y$  und  $z$  in Gleichung 2.39 entspricht dem Drehimpuls des betrachteten Orbitals. Obwohl GTOs die Atomorbitalfunktionen nur approximieren, da sie bei  $r=0$  keinen *cusp* aufweisen und der Abfall der Wellenfunktion zu schnell erfolgt ( $\propto e^{-r^2}$ ), sind sie bei heutigen *ab-initio* Berechnungen die Basissätze der Wahl, da der Vorteil der Rechengeschwindigkeit den Nachteil der Approximation bei weitem überwiegt. Auch die Tatsache, daß erheblich mehr GTO- als STO-Basisfunktionen zum Erreichen der gleichen Genauigkeit notwendig sind (ca. 3x), wird durch den Vorteil der Evaluierungsgeschwindigkeit der Integrale vollständig kompensiert. STOs werden heutzutage überwiegend als Basissätze bei semiempirischen Methoden wie CNDO und INDO verwendet, bei denen alle (CNDO), bzw. die meisten (INDO) Überlappintegrale im Rahmen der ZDO-Näherung vernachlässigt werden.

Da die chemischen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls in der Regel nicht oder nur wenig von den Elektronen in Kernnähe, sondern von den

Elektronen in den äußeren Schalen bestimmt werden, werden diejenigen Basisfunktionen, welche die inneren Orbitale beschreiben, aus Gründen der Recheneffizienz linear kombiniert und konstant gehalten.

Durch die Kontraktion von primitiven Gaußfunktionen (PGTO) zu kontrahierten Gaußfunktionen (CGTO) nimmt die Recheneffizienz auf Kosten der Rechengenauigkeit zu.

$$\chi(\mathbf{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\mathbf{PGTO}). \quad (2.40)$$

Inwieweit eine Kontraktion gerechtfertigt ist, ohne daß eine wesentliche Qualitätsminderung der zu berechnenden Systemeigenschaften erfolgt, hängt von der speziellen Problemstellung ab. In der Praxis existieren zwei Möglichkeiten, eine Kontraktion der Basisfunktionen durchzuführen. In der segmentierten Methode werden die CGTOs erzeugt, indem eine bestimmte Anzahl Basisfunktionen zur Erzeugung einer kontrahierten Funktion linear kombiniert wird; mit der Einschränkung, daß jede primitive Basisfunktion in genau einer kontrahierten Basisfunktion verwendet wird. Im Gegensatz dazu wird in der Methode der generellen Kontraktion die Gesamtheit aller primitiven Funktionen eines Drehimpulses mit verschiedenen Koeffizienten linear aus allen CGTOs kombiniert.

Die Qualität eines Basissatzes hängt von der Anzahl und der Art der Basisfunktionen ab. Während in einer minimalen Basis die besetzten Orbitale durch genau eine Basisfunktion beschrieben werden, erlauben erweiterte Basissätze mehrere Basisfunktionen pro Atomorbital, wodurch die Flexibilität der Basis erhöht wird. Bei einer *Double Zeta* (DZ) bzw. *Triple Zeta* (TZ) Basis wird die Anzahl der Basisfunktionen verdoppelt bzw. verdreifacht, was im Gegensatz zur minimalen Basis zu einer wesentlich verbesserten Beschreibung von Bindungseigenschaften eines Moleküls führt. Da das Interesse vornehmlich an chemischen Eigenschaften besteht, werden häufig aus Gründen einer verbesserten Recheneffizienz nur diejenigen Funktionen vervielfältigt, welche die Valenzorbitale beschreiben. Diese Basissätze werden demnach als *valence-split*-Basissätze bezeichnet und mit dem Kürzel VDZ, VTZ usw. abgekürzt, um sie von den reinen *Double* und *Triple Zeta* Basissätzen zu unterscheiden. Diese Konvention wird allerdings nicht immer konsequent eingehalten. Das

Hinzufügen von Polarisationsfunktionen zu einem Basissatz ermöglicht die Beschreibung der asymmetrischen Ladungsverteilung in dem durch benachbarte Kerne hervorgerufenen elektrischen Feld. So erlaubt das Hinzufügen von p-Funktionen zu einem kugelsymmetrischen s-Orbital die Ausbildung einer Vorzugsrichtung, wodurch die Bindungen zwischen den Atomen besser beschrieben werden können. Darüber hinaus ist die Erweiterung eines Basissatzes mit Polarisationsfunktionen bei den post-HF-Verfahren unerlässlich, da Funktionen höherer Drehimpulsquantenzahl zur Erfassung eines Teils der Korrelationsenergie, der sogenannten *angular correlation* beitragen.

Die Erweiterung einer Basis mit diffusen Funktionen, die extrem kleine Expansionskoeffizienten aufweisen, ist notwendig, wenn die Elektronendichte in großer Entfernung vom Atomkern erfaßt werden muß. Dies ist beispielsweise in angeregten Zuständen (besonders RYDBERG-Zuständen) und Anionen der Fall. *Correlation consistent*-Basissätze (cc-pVDZ, cc-pVTZ, usw.) sind derartig konstruiert, daß ein Basissatz bestimmter Größe Basisfunktionen enthält, die jeweils Korrelationsbeiträge gleicher Größenordnung liefern. Diese Basissätze können desweiteren mit zusätzlichen diffusen Funktionen versehen werden, wobei die Bezeichnung aug-cc-pVDZ usw. lautet.

Bei den CASSCF- und CASPT2-Verfahren haben sich ANOs als Basissätze etabliert. ANOs diagonalisieren, im Gegensatz zu den ebenfalls als korreliert bezeichneten cc-pVXZ-Basen, an einem bestimmten Atom die Einteilchen-Dichtematrix und zeigen damit ein erheblich besseres Konvergenzverhalten als andere Einteilchenfunktionen. Die Eigenwerte der Dichtematrix werden als natürliche Besetzungszahlen bezeichnet und können im Fall von *unrestricted* Rechnungen von Null und zwei unterschiedliche Zahlen annehmen. Ursprünglich wurde von LÖWDIN vorgeschlagen, die ANOs einer *full*-CI-Rechnung zu verwenden, in der heutigen Praxis werden aber meist die aus einer SDCl-Rechnung erzeugten Orbitale verwendet, deren Konvergenzverhalten etwas schlechter ist.



# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

### 3.1 Matrixisolationsspektroskopie

Bei der von PIMENTEL [18] im Jahre 1954 erstmals angewandten Matrixisolationstechnik wird die zu untersuchende Substanz nach der Verdampfung mit einem Trägergas im Verhältnis 1:1000 bis 1:5000 gemischt und an einem kalten Matrixfenster (Temperatur in der Regel 4-20K) abgeschieden [27, 28]. Dabei richten sich die genauen Abscheidebedingungen nach der Art der Substanzen und der spektroskopischen Untersuchungen. Als Matrixgase werden bevorzugt die Edelgase Argon und Krypton verwendet, da diese Atome als inerte Spezies nur geringe Wechselwirkungen mit dem Gastmolekül eingehen. Weiterhin besitzen Edelgase eine optische Transparenz vom IR- bis in den VUV-Bereich, und sind somit für Experimente in einem ausgedehnten Spektralbereich geeignet. Im Matrixgitter liegen die Gastmoleküle weitestgehend isoliert in einer definierten Anordnung vor. Die Diffusion der Gastmoleküle ist wegen der Starrheit des Gitters bei tiefen Temperaturen erheblich erschwert. Bei photochemischen Prozessen, die mit einer Dissoziation verbunden sind, kann die von den Molekülen aufgenommene Energie allerdings ausreichen, um eine merkliche Translation eines Photolysefragments zu ermöglichen. Bei der Diffusion bewegt sich das Molekül in der Regel auf einen freien Nachbargitterplatz, seltener ist auch die Bewegung auf einen energetisch ungünstigen Zwischengitterplatz möglich. Derart unterschiedliche Matrixumgebungen eines Moleküls oder Atoms werden als *site* bezeichnet. Abhängig von der Größe

des Gastmoleküls und der das Wirtsgitter bildenden Atome können die Moleküle im Gitter unterschiedliche Positionen und Orientierungen annehmen, die sich energetisch unterscheiden und in Anregungs- und Emissionsspektren selektiv detektiert werden können. Eine im Gegensatz zur Fragmentierung kontrolliertere Bewegung der Gastmoleküle kann durch eine langsame Erwärmung der Matrix (Tempern) erreicht werden.

Obwohl das Wirtsgitter nur eine geringe Wechselwirkung mit den elektronischen Zuständen des Gastmoleküls hervorruft, treten Intensitätsunterschiede und spektrale Verschiebungen der Emissionslinien als sogenannte *line shifts* bei Vergleich von Messungen in Matrix und in der Gasphase auf. Bei Valenzzuständen fällt diese Verschiebung mit weniger als 1% der Anregungsenergie üblicherweise sehr gering aus [27] und eine Vorhersage, ob ein Übergang in der Matrixumgebung rot- oder blauverschoben ist, ist schwer möglich. RYDBERG-Zustände werden dagegen von der Matrixumgebung erheblich beeinflusst. Die Orbitale dieser Zustände sind sehr viel voluminöser als diejenigen der Valenzzustände, wodurch die Wechselwirkung mit dem umgebenden starren Wirtsgitter sehr groß wird. Als Resultat dessen ist in der Matrix meist nur der energetisch niedrigstliegende RYDBERG-Zustand sichtbar, der im Vergleich zur Gasphase eine starke Blauverschiebung und sehr viel geringere Intensität aufweist. Die Banden höher angeregter RYDBERG-Zustände sind in der Regel sehr intensitätsschwach und weisen eine so starke Verbreiterung auf, so daß sie nur schwer oder überhaupt nicht zu beobachten sind. Aufgrund dieser Tatsache kann bei einer Unklarheit über die Art eines Zustands mit Hilfe der Matrixisolationsspektroskopie in manchen Fällen eine Unterscheidung getroffen werden. Da die Wechselwirkung eines Moleküls mit dem Matrixgitter von dem verwendeten Matrixgas abhängig ist, besitzen die Übergangsenergien in den verschiedenen Edelgasen unterschiedliche Werte (*solvent shift*). Für die meisten Substanzen sind die elektronischen Übergänge mit zunehmendem Schweratomcharakter der Edelgase (Ne→Xe) rotverschoben. In der Matrix, wie in Festkörpern allgemein, kann eine starke Kopplung zwischen den angeregten Zuständen des Gastmoleküls und den Gitterschwingungen (Phononen) auftreten. In einem solchen Fall tritt eine breite Phononenseitenbande auf, welche die scharfe Bande des ungestörten Übergangs (*zero phonon line*, ZPL) begleitet.



## 3.2 Spektroskopischer Aufbau in Köln

### 3.2.1 Die Matrixisoliationsapparatur in Köln

Die in Köln verwendete Matrixapparatur und der für die Abscheidung gasförmiger und flüssiger Substanzen im Gegensatz zu früheren Arbeiten [29] leicht variierte experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Der Kaltkopf mit dem KBr-Matrixfenster wird zur Erzeugung des notwendigen Vakuums über zwei manuell bedienbare Ventile an den Pumpstand angeschlossen. Die Apparatur wird zunächst mit der Vorpumpe (VP1) bis zu einem Druck von  $\approx 10^{-2}$  mbar evakuiert (ca. 1 h) und anschließend mit der Turbomolekularpumpe über Nacht weiterevakuiert, wobei der bei nicht gekühltem Matrixfenster erreichbare Druck ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar beträgt. Wird die Temperatur des Kaltkopfs mittels des *closed-cycle*-Helium-Kryostats (Air Products) auf 12 K gesenkt, verbessert sich der Druck aufgrund der Kondensation restlicher Gase auf ca.  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar.

Vor der Abscheidung wird das durch eventuelles Ausfrieren gereinigte Gas (experimentelle Technik des Ausfrierens: siehe Kapitel 3.3.2) in einem Mischtank mit Manometer im Verhältnis 1:400 bis 1:2000 mit Argongas gemischt. Der Kaltkopf wird anschließend mit der stufenlos regelbaren Heizung auf die optimale Abscheidetemperatur von 23 K erwärmt, da bei zu tiefer Temperatur optisch trübe Matrizen entstehen, während bei zu hohen Temperaturen das Argongas nicht vollständig kondensiert. Über das Feindosierventil wird der Gasstrom derart eingestellt, daß der Abscheidedruck ca.  $6\text{--}8 \cdot 10^{-6}$  mbar beträgt. Das Gasgemisch wird zunächst nicht auf dem Matrixfenster abgeschieden, sondern, zur Vermeidung von Verunreinigungen in der Matrix, auf der das Fenster umgebenden Metallfassung. Dies wird durch Drehung des Fensters um  $90^\circ$  erreicht. Sobald der Druck abzufallen beginnt, wird das Fenster wieder in eine Position senkrecht zum Gasstrom gedreht und der Druck durch weiteres Öffnen des Feindosierventils wieder erhöht. Während der Abscheideprozedur, die in der Regel 30 Minuten bis zwei Stunden dauert, wird der Gasstrom regelmäßig nachreguliert, so daß die Abscheidung bei konstantem Druck erfolgt. Nach der Abscheidung der Matrix werden die Handventile H1 und H5 geschlossen, die Matrixapparatur vom Pumpstand

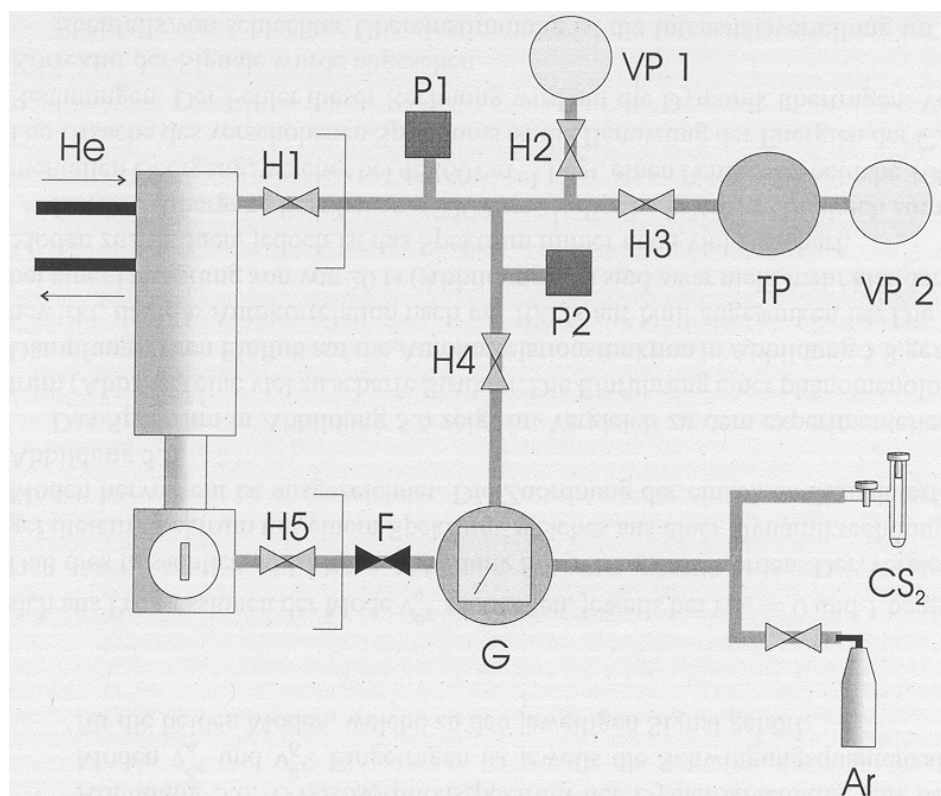


Abbildung 3.1: Die Kölner Matrixapparatur [29–31].

F: Feindosierventil	G Gasmischtank
H1–H5: Handventile	P1, P2: Druckanzeigen
TP: Turbomolekularpumpe	VP1, VP2: Vorpumpen

getrennt und die Heizung ausgeschaltet, wodurch sich die Temperatur am Matrixkopf auf 12 K verringert. Durch die Temperaturunterschiede springt die Matrix und wird optisch trübe, was die Emissions- und IR-Messungen aber nicht beeinträchtigt.

### 3.2.2 Experimenteller Aufbau des Meßplatzes

Vor der Durchführung der Experimente zur Charakterisierung des photochemisch induzierten Energietransfers nach der Photolyse von  $\text{CS}_2$  und  $\text{OCS}$  am Berliner Synchrotron BESSY I wurden Vorexperimente in Köln durchgeführt,

um die kostenintensive Meßzeit so effizient wie möglich nutzen zu können. Der spektroskopische Aufbau in Köln zur Detektion der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz ist im folgenden beschrieben. Als Lichtquelle dient ein mit der verdreifachten Grundmode ( $\lambda_3=355$  nm) eines Nd:YAG Lasers (Surelite II-10, Fa. Continuum) gepumpter Farbstofflaser (Narrow Scan, Fa. Radiant Dyes). Der Aufbau dieses transportablen Lasersystems ist ausführlich in Lit. [29] beschrieben. Die Laserstrahlung wird durch das Quarzfenster der Matrixapparatur (QF) (Abbildung 3.2) über eine Sammellinse (L1) entweder zur Photolyse auf eine möglichst große Fläche defokussiert, oder zur Detektion der Emission genau auf das Matrixfenster fokussiert. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzdetektion erfolgt senkrecht zum auftreffenden Laserlicht, wobei das Matrixfenster in einem großen Winkel zur auftreffenden Strahlung gedreht wird, damit die Detektion der gestreuten und der reflektierten Strahlung möglichst gering ausfällt. Die Emission der Probe tritt durch eines der beiden KBr-Fenster (KF2) und wird mit einer Linse (L2) durch einen *cutoff*-Filter (F), der Wellenlängen höherer Ordnung unterdrückt, auf den Eintrittsspalt ( $d_{Spalt} \approx 10\text{--}50$   $\mu\text{m}$ ) des Monochromators (Mo) (Spectra Pro 500, Fa. Acton Research Corp.) fokussiert. Das Licht wird im Monochromator über zwei Spiegel aufgeweitet, trifft auf das Gitter und wird über einen weiteren drehbaren Spiegel, der manuell über einen Hebel bedient wird, entweder auf den Photomultiplier (PM) (GaAs, Fa. Hamamatsu, 180-900 nm) oder auf die Photodiode (PD) (InGaAs, Fa. EOC, 800-1600 nm) gelenkt. Der Monochromator besitzt drei Gitter, die für verschiedene Wellenlängenbereiche optimiert sind. Das Maximum der Gittereffizienzen liegt dabei für Gitter 1 bei 350 nm, für Gitter 2 bei 500 nm und für Gitter 3 bei 750 nm. Angesprochen wird der Monochromator über eine externe Steuerung, die über das Programm LabVIEW bedient wird [17].

Zur Optimierung des Signal/Rausch-Verhältnisses und zur Steigerung der Empfindlichkeit wird der Photomultiplier auf ca.  $-20^\circ\text{C}$  peltiergekühlt. Damit die Kühlung des Peltierelementes nicht gegen Raumtemperatur erfolgt, wird es mit Hilfe einer separaten Kühleinheit auf ca.  $3^\circ\text{C}$  vorgekühlt. Die Signale des Photomultipliers werden mit Hilfe eines Diskriminators (Photonen-zähler, SR 400, Fa. Stanford Research Systems) erfaßt und anschließend in den PC über das Programm LabVIEW [17] eingelesen. Der Dunkelstrom

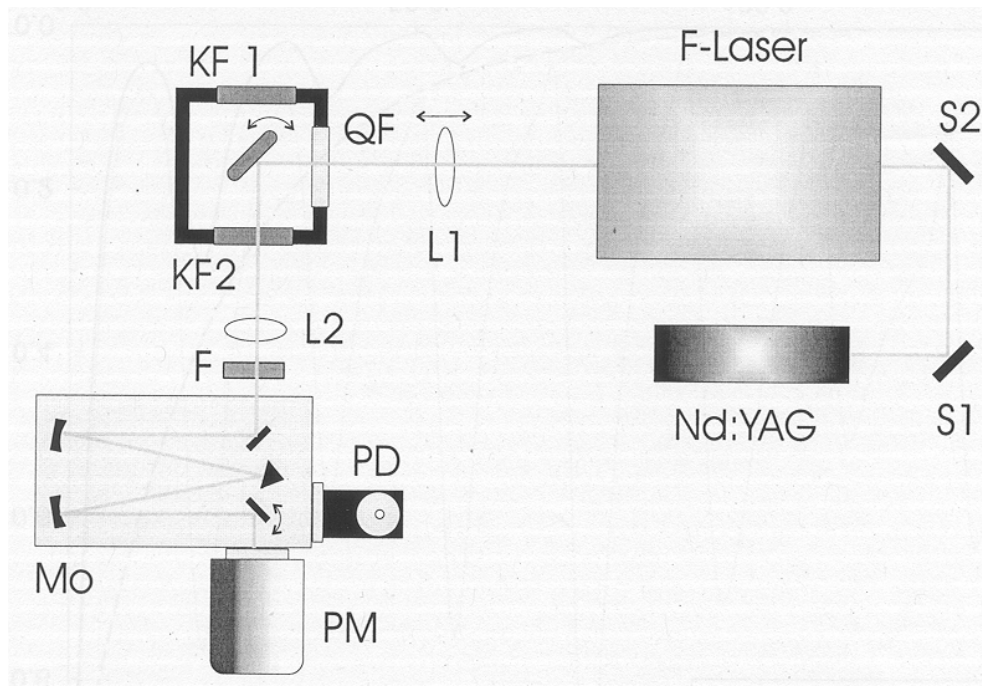


Abbildung 3.2: Experimenteller Laseraufbau.

F: Filter	KF1, KF2: KBr-Fenster
L1, L2: Linsen	Mo: Monochromator
PD: Photodiode	PM: Photomultiplier
QF: Quarzfenster	S1, S2: Umlenkspiegel

des Photomultipliers wird mit einer Spannung, die über den Diskriminator eingestellt werden kann, auf eine Zählrate von 15–20 *counts* pro Sekunde eingestellt. Die Kühlung der InGaAs-Photodiode erfolgt mit flüssigem Stickstoff (77 K). Das Spannungssignal der Diode wird 25-fach verstärkt und in eine A/D Wandlerkarte eingelesen, die ebenfalls über das Programm LabVIEW angesprochen werden kann [17]. Dieser experimentelle Aufbau dient in erster Linie dazu, Emissionsspektren bei konstanter Anregungswellenlänge aufzunehmen. Mit einem computergesteuerten Schrittmotor kann die Wellenlänge des Lasers ohne Farbstoffwechsel in einem relativ schmalen Bereich von ca.  $\pm 10$  nm variiert werden.

### Das Lasersystem

Das Licht der Grundmode (1064 nm) des Nd:YAG-Pumplasers wird mit zwei KDP-Kristallen zunächst frequenzverdoppelt (532 nm) und anschließend frequenzverdreifacht (355 nm) (Abbildung 3.3). Über zwei dichroitische Spiegel wird es reflektiert und trifft im Farbstofflaser auf den Strahlteiler (ST1), wo ca. 5% des Strahls ausgekoppelt werden, und anschließend über eine Zylinderlinse (ZL1) auf die Küvette (K1). Über die Neigung der Küvette und die Position des Spiegels (S1) zum Gitter (G), sowie mit eventueller Optimierung des Polarisators (Po) und des Umlenkprismas (UP) wird das Lasersignal gesucht und gleichzeitig der Oszillator auf die am Computer eingestellte, durch die Position des Gitters bestimmte Wellenlänge optimiert. Der Vorverstärker wird geöffnet und der Strahl wird über die Zylinderlinse (ZL2) justiert. Um das Streulicht abzublenden, wird die Lochblende LB in den Strahlengang gebracht, so daß der Strahl genau in der Mitte des schmalen Spalts hindurchtritt. Ein BBO- oder KDP-Kristall (D) verdoppelt die Frequenz des Laserstrahls und versetzt ihn gleichzeitig einige Millimeter nach oben. Der Strahl tritt anschließend durch einen Kompensatorkristall (Ko), der ihn wieder in seine ursprüngliche Position versetzt, und durch einen Kurzpaßfilter (F), der das nicht verdoppelte Licht des Strahls herausfiltert. Die gleichzeitige Optimierung des Verdopplerkristalls und des Kompensators erfolgt mit der geteilten Photodiode (PD), die der Strahl über den Strahlteiler (ST4) erreicht. Anschließend wird der Hauptverstärker durch das Umlegen des Spiegels (S2) geöffnet und über die Stellung der Küvette (K2) und des Zylinderspiegels (ZL3) an dem verdoppelten Strahl optimiert. Über den Strahlteiler (ST2) können ca. 8 % der verdreifachten Grundmode des Nd:YAG-Pumplasers ausgekoppelt werden.

Farbstoff	$\lambda_{max}$ [nm]	Effizienz	Konzentration (in MeOH)
Coumarin 120	440	15 %	0,2 g/l
Coumarin 47	460	14 %	0,25 g/l

Tabelle 3.1: Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Laserfarbstoffe.

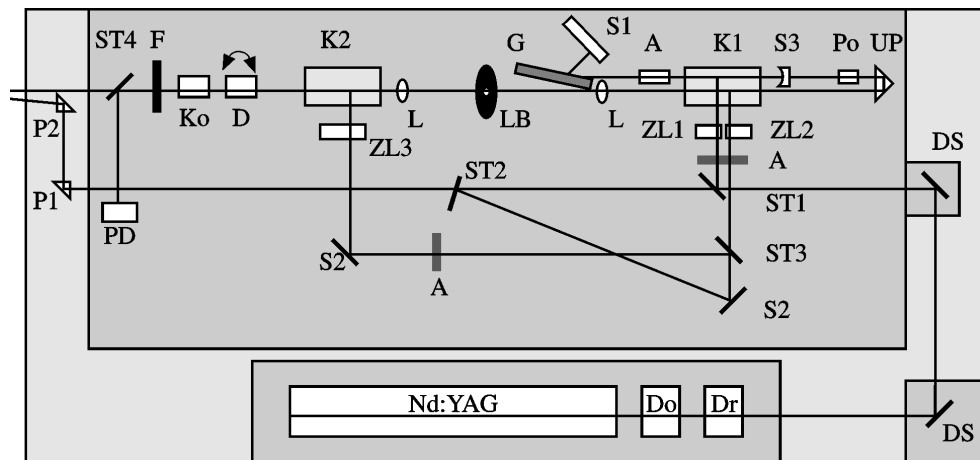


Abbildung 3.3: Der Farbstofflaser [29].

A: Strahlaufweiter	Do: Verdopplungskristall
D: Verdopplungskristall	Dr: Verdreifachungskristall
Ds: dichroitischer Spiegel	F: Kurzpaßfilter
G: Gitter	K1, K2: Farbstoffküvetten
Ko: Kompensator	L: Linse
LB: Lochblende	P1, P2: Prismen
PD: Photodiode	Po: Polarisator
S1, S2: Spiegel	S3: konkaver Spiegel
ST1–ST4: Strahlteiler	ZL1–ZL3 Zylinderlinsen

In Tabelle 3.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserfarbstoffe und ihre Eigenschaften aufgeführt. Tabelle 3.2 faßt die von der Fa. Continuum gemessenen Pulsenergien des Nd:YAG-lasers bei der Grundmode, der verdoppelten und der verdreifachten Mode zusammen. Die Werte für den Farbstofflaser sind für optimale Bedingungen entsprechend ihrer in Tabelle 3.1 angegebenen Effizienz abgeschätzt. In der Praxis müssen diese Werte nach unten korrigiert werden.

Nd:YAG			Farbstofflaser	
1064 nm	532 nm	355 nm	theoretisch	praktisch
650 mJ	290 mJ	205 mJ	10 mJ	1-5 mJ

Tabelle 3.2: Pulsenergien des Farbstofflasers bei 1,5 kV Hochspannung [29].

## IR–Messungen

Für die IR–Messungen wird der Kryostatkopf so gedreht, daß die beiden gegenüberliegenden infrarotdurchlässigen KBr–Fenster parallel zum Matrixfenster angeordnet sind. Der Kryostatkopf wird in den mit Stickstoff gespülten Probenraum des FTIR–Spektrometers (Impact 510, Fa. Nicolet) gebracht und in eine Position gefahren, in der das Kalibrierungssignal die maximale Intensität besitzt. Die Meßsignale werden mit dem Programm „Easy Omnic“ (Fa. Nicolet) in einen PC eingelesen.

## 3.3 Spektroskopischer Aufbau in Berlin

### 3.3.1 Das Synchrotron BESSY I

Nach den klassischen elektrodynamischen Prinzipien verlieren beschleunigte elektrisch geladene Partikel Energie in Form von Strahlung. Eine hohe Abstrahlungsrate ist aber erst dann garantiert, wenn die Teilchen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. Grundsätzlich gibt es die beiden Möglichkeiten, Teilchen linear oder zirkular zu beschleunigen, wobei sich die Kreisbeschleuniger als besonders vielseitige Lichtquellen in einem großen Wellenlängenbereich herausgestellt haben. Im folgenden sei daher die heute wohl wichtigste Variante der Elektronenkreisbeschleuniger, das Synchrotron, kurz skizziert, wobei die technischen Daten dem Berliner Synchrotron BESSY I entsprechen.

### Aufbau eines Synchrotrons [32]

Die mittels thermischer oder Feldionisation im Hochvakuum erzeugten Elektronen durchlaufen zunächst in einem Linearbeschleuniger (beispielsweise in einem Kaskaden- oder Hochfrequenzbeschleuniger) eine Spannung von 100 kV und treten anschließend in ein Mikrotron ein. In diesem auch als Elektronenzyklotron bezeichneten Mikrotron werden die Elektronen wie in allen Zyklotronvarianten mittels eines hochfrequenten Feldes beschleunigt und durch homogene Magnetfelder auf eine spiralförmige Bahn gezwungen. Wird in einem Mikrotron mit der Magnetfeldstärke  $H$  für die Ladung  $q$  die Bahnenergie der Elektronen ( $W_{kin}$ ) mit zunehmender Geschwindigkeit derart groß, daß sie gegenüber der Ruheenergie der Elektronen  $m_0c^2 = 511$  keV nicht mehr vernachlässigt werden kann, wird die Umlaufzeit

$$\tau = \frac{2\pi m_0}{qH} \left(1 + \frac{W_{kin}}{m_0c^2}\right) \quad (3.1)$$

energieabhängig, wodurch sie nicht mehr mit der Frequenz des beschleunigenden Feldes synchron ist. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, durchlaufen die Elektronen in einem Mikrotron die Potentialdifferenz von 511 keV. Dadurch wird den Elektronen genau ihre Ruheenergie zugefügt und die Umlaufzeit bleibt mit dem Hochfrequenzfeld synchron. Die Elektronen erreichen im Mikrotron, bevor sie anschließend in das Synchrotron injiziert werden, eine Energie von ca. 22 MeV (BESSY I). Im Gegensatz zu einem Zyklotron durchlaufen die Elektronen in einem Synchrotron keine spiralförmigen Bahnen, sondern definierte Kreisbahnen, was die Dimension der notwendigen Magnete und damit den technischen Aufwand in diesem Bereich reduziert. Die Beschleunigungsfrequenz kann allerdings nicht wie in den Beschleunigern nach Zyklotronprinzip konstant gehalten werden, sondern wird ständig mit der für einen Umlauf benötigten Zeit der Elektronen synchronisiert. Die Beschleunigungsroutine bei BESSY I wird zehn Mal pro Sekunde ausgeführt, wobei die Fokussierung der Elektronen auf der Kreisbahn mit Hilfe einer über den Bahnweg verteilten vertikalen und horizontalen Anordnung des Magnetfeldes sichergestellt wird. Die durch Abstrahlungsverluste der Synchrotronstrahlung reduzierte Maximalenergie beträgt 20 GeV (BESSY II: 800 MeV). Anschließend werden die auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigten Elektronen



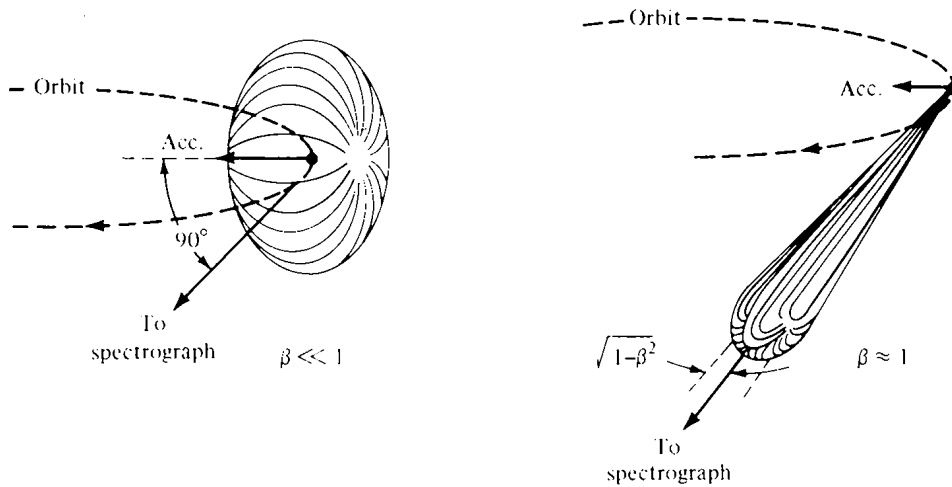


Abbildung 3.4: Links: klassisches Bild für ein langsam auf einer Kreisbahn laufendes Elektron. Rechts: relativistisches Bild. Die Winkelverteilung der Emission wird stark gestört und resultiert in einem Scheinwerfereffekt.

in den Speicherring injiziert. Der Ring hat in der Aufsicht die Form eines an den Ecken abgerundeten Quadrates, wobei in den gekrümmten Bereichen die radiale Beschleunigung und somit die Emission der Synchrotronstrahlung erfolgt. Die Energie, welche die Elektronen während des Strahlungsprozesses verlieren, wird durch einen Beschleunigungsprozeß kompensiert, wodurch die Elektronen den Speicherring kurzzeitig und gebündelt durchlaufen.

### Eigenschaften der Synchrotronstrahlung

Da sich die Elektronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit im Speicherring bewegen, und somit relativistische Effekte von Bedeutung sind, entspricht die Energie der emittierten Strahlung nicht mehr wie im klassischen Fall der Umlauffrequenz, sondern ist um ein Vielfaches höher. Synchrotronstrahlung deckt den Bereich des elektromagnetischen Spektrums angefangen vom IR-Bereich bis in das Gebiet der weichen  $\gamma$ -Strahlen ab, wobei das Strahlungsmaximum zwischen einem und 20 keV liegt [33]. Weiterhin besitzt das erzeugte Licht eine hohe Strahlungsintensität, die durch den Einsatz sogenannter Wiggler und Undulatoren, die den Lichtweg innerhalb kurzer Wegstrecken

verlängern, noch erheblich erhöht wird. Zusätzlich weist Synchrotronstrahlung eine nahezu vollständige lineare Polarisierung auf. Wegen der relativistischen Geschwindigkeit der Elektronen kommt es zum „Scheinwerfereffekt“, d.h., daß die Strahlung im Gegensatz zum klassischen Fall stark in Bewegungsrichtung der Elektronen gebündelt ist (Abbildung 3.4).

Da die Strahlung über weite Energiebereiche kontinuierlich ist, wird sie für die meisten Experimente monochromatisiert. Synchrotronstrahlung hat somit gegenüber vielen herkömmlichen Lichtquellen einen erheblichen Vorteil, allerdings ist der nötige experimentelle Aufwand sehr viel größer, da z.B. der Druck in Apparaturen, die an den Speicherring angeschlossen werden, maximal  $10^{-9}$  mbar betragen darf. Auf der anderen Seite kann dies für oberflächensensitive Messungen als Vorteil gesehen werden, da Proben in einem solchen Vakuum lange verunreinigungsfrei aufbewahrt werden können und somit für zeitintensive Untersuchungen unzersetzt zur Verfügung stehen.

### 3.3.2 Die Matrixisoliationsapparatur in Berlin

#### Das Pumpsystem

Die Matrixisoliationsapparatur, die für die Experimente am Synchrotron Berlin verwendet wurde, besteht aus einer Vor- und einer Hauptkammer, die separat über jeweils eine Turbomolekularpumpe gepumpt werden (Abbildung 3.5). Als Vorpumpen für die Turbomolekularpumpen dienen Drehschieberpumpen, die ein Vakuum von ca.  $10^{-2}$  mbar erzeugen. Die Kammern können durch das Schließen des UVH-Ventils (V1) voneinander getrennt werden, wodurch ein Probenwechsel unter Belüftung in der Vorkammer bzw. in einem an der Vorkammer angeschlossenen Aufbau möglich wird, ohne das Vakuum in der Hauptkammer zu beeinträchtigen. Zur Abscheidung der Matrizen wird dieses Ventil geöffnet. Zwischen dem Monochromator des Synchrotrons und der Hauptkammer befindet sich ebenfalls ein UHV-Ventil (V2), welches erst bei einem Druck in der Hauptkammer von ca.  $10^{-9}$  mbar geöffnet wird. Die Turbomolekularpumpen erzeugen in der Hauptkammer ohne zusätzliche Kühlung des Matrixfensters einen Druck von ca.  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Wird das Fenster auf 22 K abgekühlt, frieren die sich in der Kammer befindlichen Restgase aus und der Druck erniedrigt sich auf ca.  $10^{-9}$  mbar.

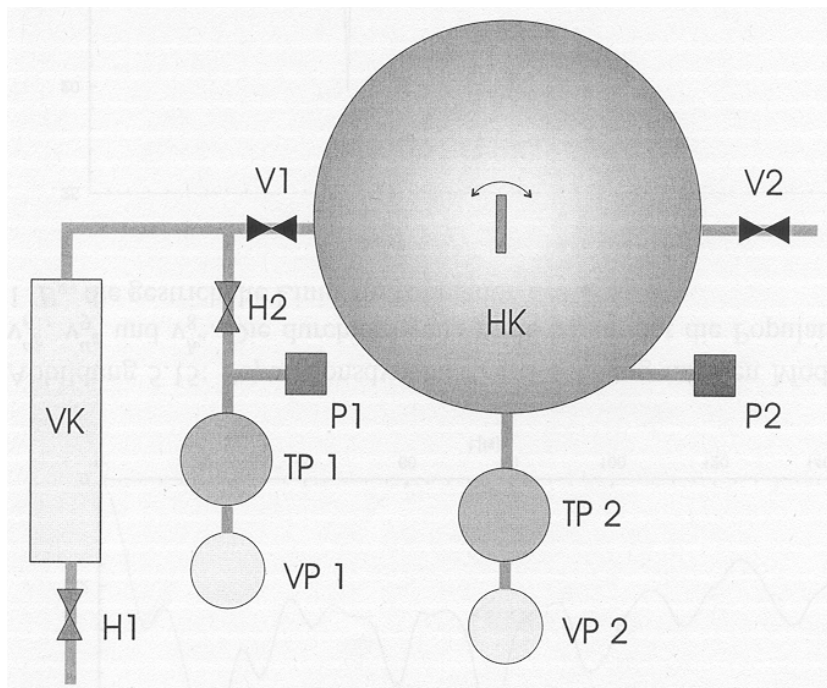


Abbildung 3.5: Das Pumpsystem der Matrixapparatur in Berlin [29].

H1, H2: Handventile	TP1, TP2: Turbomolekularpumpen
HK: Hauptkammer	P1, P2: Druckanzeige
V1, V2: UHV-Ventile	VP1, VP2: Vorpumpen
VK: Vorkammer	

### Die Hauptkammer

Für die Abscheidung von Gasgemischen wurde die Matrixisoliationsapparatur im Vergleich zu früheren Aufbauten [29] leicht geändert (Abbildung 3.6). Das Probeneinlaßsystem, welches zur Abscheidung von kristallinen Feststoffen dient, wurde durch einen Wellschlauch ersetzt, der mit dem Aufbau zum Mischen der Gase verbunden ist. In der Hauptkammer befindet sich ein Ionisationsdruckmesser zur Druckbestimmung. Da dieses Instrument bei Betrieb die Kammer ausleuchtet, ist die Stromzufuhr zum Schutz des Photomultipliers mit einem Sicherheitsschalter versehen, so daß es nicht gleichzeitig mit der Hochspannung des Multipliers betrieben werden kann.

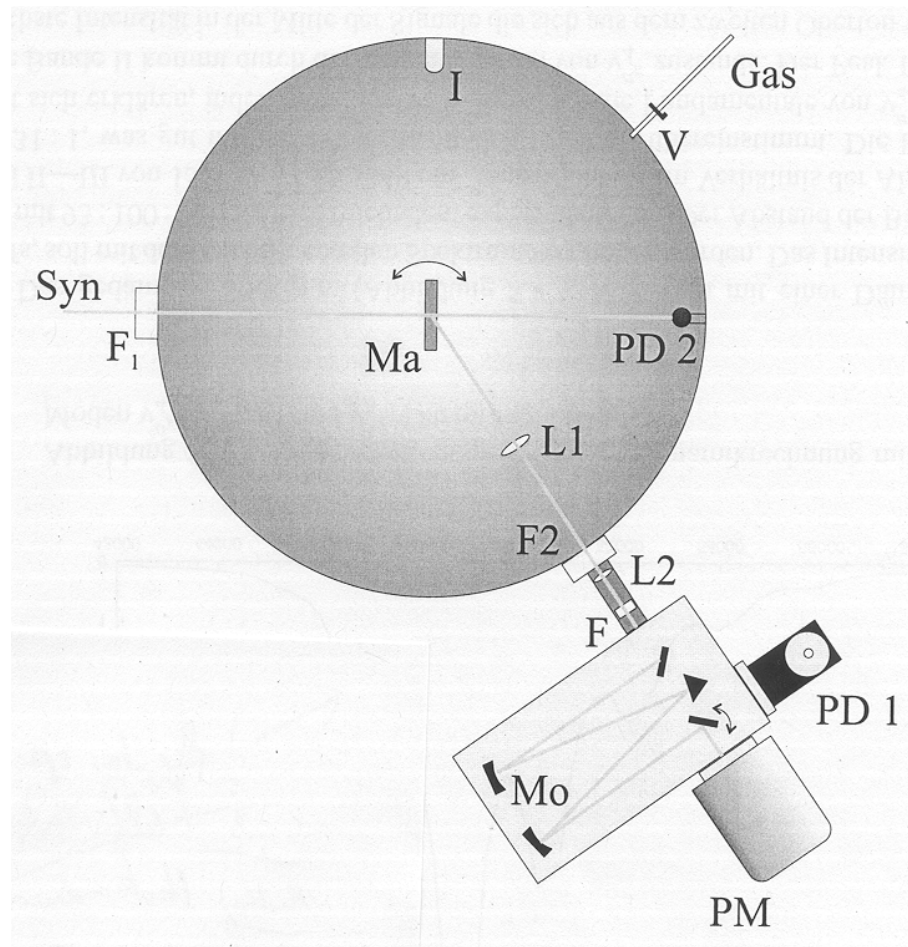


Abbildung 3.6: Die Matrixapparatur in Berlin [29].

G: Gaseinlaßsystem	F: <i>cutoff</i> -Filter
F1, F2: Quarzfenster	I: 'Ionisationsdruckmesser'
L1, L2: Sammellinsen	Ma: Matrixfenster
Mo: Monochromator	PD1: Emissionsphotodiode
PD2: Absorptionsphotodiode	PM: Photomultiplier
Syn: Synchrotronstrahlung	V: UHV-Druckluftventil

Das Matrixfenster (Ma, Durchmesser: 20–25 mm) besteht aus LiF, welches in einen von einem Kühlschild umgebenen Kaltkopf eingefast ist. Für die Matrixabscheidung wird das Fenster senkrecht zur Ebene des UHV-Ventils

gedreht, während es für die Messung der Emissionen in eine Position von  $135^\circ$  zum Primärstrahl gedreht wird. Bevor das Emissionslicht aus der Kammer tritt, wird es durch eine Linse (L1) fokussiert. Zur Aufnahme von Absorptionsspektren ist eine Photodiode (PD 2) (G1127-02, Fa. Hamamatsu) in der Kammer eingebaut.

### Das Detektionssystem in Berlin

Das Detektionssystem zur Aufnahme der Emissionspektren in Berlin unterscheidet sich nicht wesentlich vom Aufbau in Köln. Die Unterschiede seien kurz beschrieben. Der Emissionsmonochromator mit dem angeschlossenen Photomultiplier und der Photodiode befindet sich auf dem Tisch der Matrixapparatur und ist zur Justage auf beweglichen Schienen montiert. Zwischen dem Monochromator und dem Quarzfenster (F2) befindet sich eine lichtundurchlässige Abdeckung, in die ein Einsatz für die *cutoff*-Filter eingelassen ist. Zur Fokussierung der Emissionsstrahlung ist hinter dem Quarzfenster eine Linse (L2) angebracht.

### Justage von Kammer und Detektionssystem

Auf der Meßbühne wird die Kammer zunächst grob durch Verschieben sowie Höhenverstellung an den Füßen des Kammergestells dermaßen ausgerichtet, daß das Synchrotronlicht des BESSY-Monochromators in der 0. Ordnung sowohl mittig auf das Matrixfenster als auch auf die dahinter befindliche Photodiode (PD 2) fällt. Während der Justage bleibt das letzte Ventil des 3m-NIM-1 Monochromators geschlossen, um einen eventuell durch das Verrücken der Kammer hervorgerufenen Vakuumeinbruch zu verhindern. Der Monochromator wird dermaßen ausgerichtet, daß der vom Matrixfenster reflektierte Lichtfleck auf die Mitte des Eintrittspalts trifft. Zur Feinjustage wird eine 0,2 %ige  $\text{O}_2/\text{Ar}$ -Matrix präpariert, bei 150 nm eingestrahlt und ein Zeitverlauf der Intensität des Maximums der  $\text{O}_2$ -HERZBERG-Banden bei 448 nm aufgezeichnet. Die Intensität dieses Signals wird durch die Ausrichtung des Monochromators und des Photomultipliers maximiert. Nach der Justage dieser beiden Detektionselemente wird die Photodiode (PD 1) auf der Emission des  $\text{O}_2(a^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ -Übergangs bei 1269 nm optimiert.

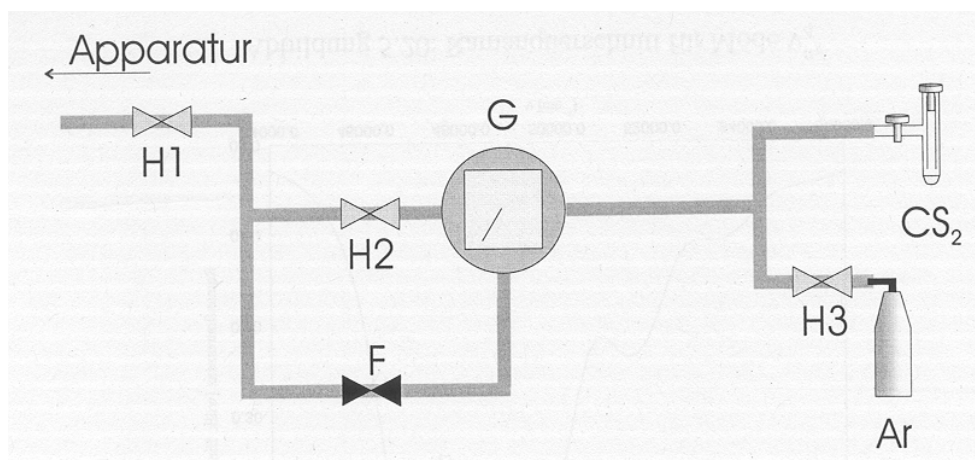


Abbildung 3.7: CS<sub>2</sub>-Abscheidung bei BESSY I.

F: Feindosierventil      G: Gasmischtank

H1-H3: UHV-Ventile

### CS<sub>2</sub>-Abscheidung

Der Aufbau zur CS<sub>2</sub>-Abscheidung ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Vor der Abscheidung der Matrix wird das flüssige CS<sub>2</sub> von Sauerstoff befreit (ausgasen), da das O<sub>2</sub>-Molekül im VUV-Bereich ( $\lambda < 185$  nm) schon in geringsten Konzentrationen absorbiert und die Messungen erschwert.

Zum Ausgasen wird zunächst der Gasmischtank (G) über das vollständig geöffnete Feindosierventil (F) evakuiert, da bei einer Evakuierung über das UHV-Ventil (H2) die Turbomolekularpumpe zu stark beansprucht wird. Ab einem Druck von ca. 10 mbar kann das UHV-Ventil (H2) geöffnet und der Tank ca. 30 Minuten gepumpt werden. Anschließend werden die beiden Ventile geschlossen und das im Probenröhrchen befindliche CS<sub>2</sub> wird ca. fünf Minuten mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bis es kondensiert. Das Ventil des Probenröhrchen wird kurz geöffnet, woraufhin der Druck im Gasmischgefäß auf ca. 2 mbar ansteigt. Nach dem Schließen des Röhrchens wird der Gastank erneut gepumpt. Diese Prozedur des Ausgasens wird dreimal durchgeführt. Nach dem Ausgasen wird die Apparatur nebst Aufbau evakuiert, zweimal mit Argon gespült, und anschließend bis zu einem Druck von  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar

gepumpt. Zum Mischen des  $\text{CS}_2/\text{Ar}$ -Gases wird die Pumpverbindung zur Apparatur geschlossen und das Probenröhrchen kurz geöffnet, bis sich der Druckzeiger um ca. 2 mm bewegt (Die Anzeige des Manometers ist im Bereich 0-1 mbar zu ungenau, so daß eine bessere Angabe nicht möglich ist). Anschließend wird das Argongas bis zu einem Druck von 50-400 mbar zugemischt. Wesentlich größere Argonpartialdrücke können nicht eingestellt werden, da  $\text{CS}_2$  bei zu hohen Drücken an der Gefäßwand wieder auskondensiert.

Die Technik der Matrixabscheidung erfolgt wegen der Unempfindlichkeit des verwendeten Feindosierventils (F) auf eine andere Weise als bei früheren Messungen [29] (Abbildung 3.5). Da die Anzeige des Manometers (P1) bei geöffnetem Handventil (H2) und geschlossenem Ventil (V1) zu starke Schwankungen bei der Regulierung des Gasstroms über das Feindosierventil (F) (Abbildung 3.7) aufweist, wird der Abscheidedruck über das Manometer der Hauptkammer (P2) bei geschlossenem Ventil (H2) eingestellt. Zum Einstellen des Drucks wird das Matrixfenster zunächst in eine Position parallel zum Gasstrom gedreht und erst bei Beginn der Matrixpräparation in die eigentliche Abscheideposition gebracht. Der Druck bei der Matrixabscheidung beträgt ca.  $10^{-5}$  mbar (P1). Die Abscheidedauer beträgt 0,5 bis 2 h. Anschließend wird das Ventil (V1) geschlossen und das Matrixfenster in die Meßposition gedreht.

### Abscheidung der gasförmigen Substanzen

Der Aufbau in Abbildung 3.7 wird zur Abscheidung der gasförmigen Substanzen leicht verändert. Statt des Glasgefäßes für die  $\text{CS}_2$ -Abscheidung wird eine 2l-Gasflasche des entsprechenden Gases über einen Druckminderer für Spezialgase (für OCS,  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ ) angeschlossen. Bei einigen Experimenten war es nötig, drei Gase miteinander zu mischen ( $\text{Ar}/\text{OCS}/\text{N}_2\text{O}$ ). Dabei wurden die Gase in Reihenfolge der aufsteigenden Konzentration gemischt, d.h. zuerst wurde OCS in den Gastank eingelassen, dann  $\text{N}_2\text{O}$  und zuletzt Ar.

## Spektrenaufnahme

Die Synchrotronexperimente fanden am Monochromator 3m-NIM-1 statt, der im Wellenlängenbereich von 120 bis 400 nm einen hohen Photonenfluß mit einem Maximum bei ca. 150 nm aufweist. Das Monochromatorprofil ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Regelmäßig vor der Matrixabscheidung wurde das

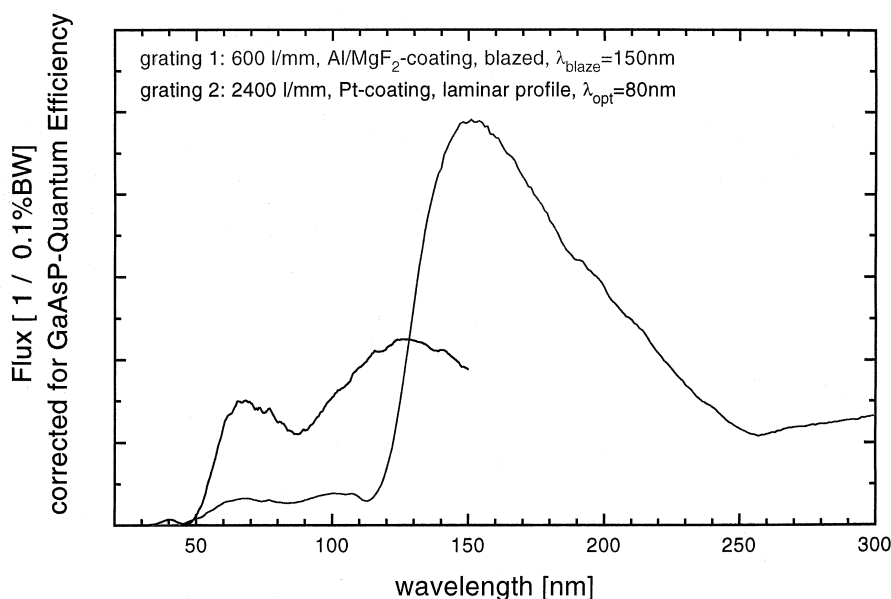


Abbildung 3.8: Photonenfluß des 3m-NIM-1 Monochromators.

Absorptionsprofil des LiF-Matrixfensters aufgezeichnet, mit welchem die Absorptionsspektren korrigiert wurden.

Zusätzlich wurden die Absorptions-, Emissions-, und Anregungsspektren mit dem Ringstrom korrigiert. Bei der Aufnahme der Absorptions- und Anregungsspektren wurde der Ringstrom direkt in den PC eingelesen. Da dies bei der Aufnahme der Emissionsspektren nicht möglich war, wurde der schwach exponentielle Abfall des Stroms linear durch die Anfangs- und Endwerte der Messungen angepaßt. Die Technik der Datenerfassung ist in Lit. [17] beschrieben.



## 3.4 Verwendete Substanzen

CS<sub>2</sub> (99,9 %) wurde von der Firma Aldrich bezogen und wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben gereinigt. Argon wurde von der Firma Linde in einer *Minican* mit der Reinheit von 99,999 % bezogen und wie alle in dieser Arbeit verwendeten Gase ohne weitere Reinigung eingesetzt. N<sub>2</sub>O (99 %) wurde von Messer Griesheim ebenfalls in einer *Minican* bezogen. Die Gase OCS, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> wurden mit Argongas vorgemischt von Messer Griesheim in einer 2l Stahlflasche geliefert. Die Reinheit der Gase und deren Mischungsverhältnisse mit Argon (99,999 %) sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Gas	Reinheit [%]	Konzentration in Ar [%]
OCS	k.A.	5,76
NO <sub>2</sub>	98	4,60
SO <sub>2</sub>	99,98	4,97

Tabelle 3.3: Spezifikationen der verwendeten Substanzen.



# Kapitel 4

## Lasereperimente

### 4.1 Einleitung

Wie schon in Kapitel 2.1.3 ausgeführt, konnte der photochemisch induzierte Energietransfer bisher nur innerhalb matrixisolierter  $\text{OC}\cdots\text{O}$ -VAN-DEER-WAALS-Paare beobachtet werden. Es drängt sich die Frage auf, warum in der Literatur bisher über diese Art des Energietransfers, außer in diesem speziellen System, nichts berichtet wurde, obwohl Energietransferreaktionen der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind. Möglicherweise stellt dieser Prozeß tatsächlich eine Ausnahme in der Natur dar und kann demzufolge nur im  $\text{OC}\cdots\text{O}$ -Komplex beobachtet werden. Vielmehr ist jedoch zu erwarten, daß der photochemisch induzierte Energietransfer in einer großen Anzahl von Komplexen auftritt, die Transferraten jedoch derart klein und die zu detektierenden Emissionen derart schwach sind, daß bisher keine weiteren Systeme entdeckt werden konnten. Darüber hinaus ist zur Untersuchung dieser Art des Energietransfers bei kleineren Molekülen ein erheblicher experimenteller Aufwand vonnöten, da die relevanten elektronisch angeregten Zustände der zu untersuchenden Spezies nahezu ausnahmslos im VUV-Bereich liegen. Dies macht den Einsatz einer durchstimmbaren Lichtquelle in diesem Bereich, beispielsweise eines Synchrotrons, unabdingbar.

In dieser Arbeit wurde zunächst der Energietransfer in den Kontaktkomplexen  $\text{SC}\cdots\text{S}$  und  $\text{OC}\cdots\text{S}$ , den homologen Systemen zu  $\text{OC}\cdots\text{O}$ , untersucht, da die Wahrscheinlichkeit für einen ähnlich ablaufenden Energietransferme-

chanismus in diesen Systemen am höchsten erschien. Darüber hinaus ist zu erwarten, daß die Vorläufermoleküle  $\text{CS}_2$  und  $\text{OCS}$  wegen der geringeren Kohlenstoff–Schwefel–Dissoziationsenergien [34] leichter als  $\text{CO}_2$  zu photolytisieren sind. Diese Untersuchungen wurden sowohl an der Laserapparatur, als auch am Synchrotron durchgeführt. Die Ergebnisse der Laserexperimente an  $\text{CS}_2$  präsentiert dieses Kapitel.

## 4.2 $\text{CS}_2$ –Experimente

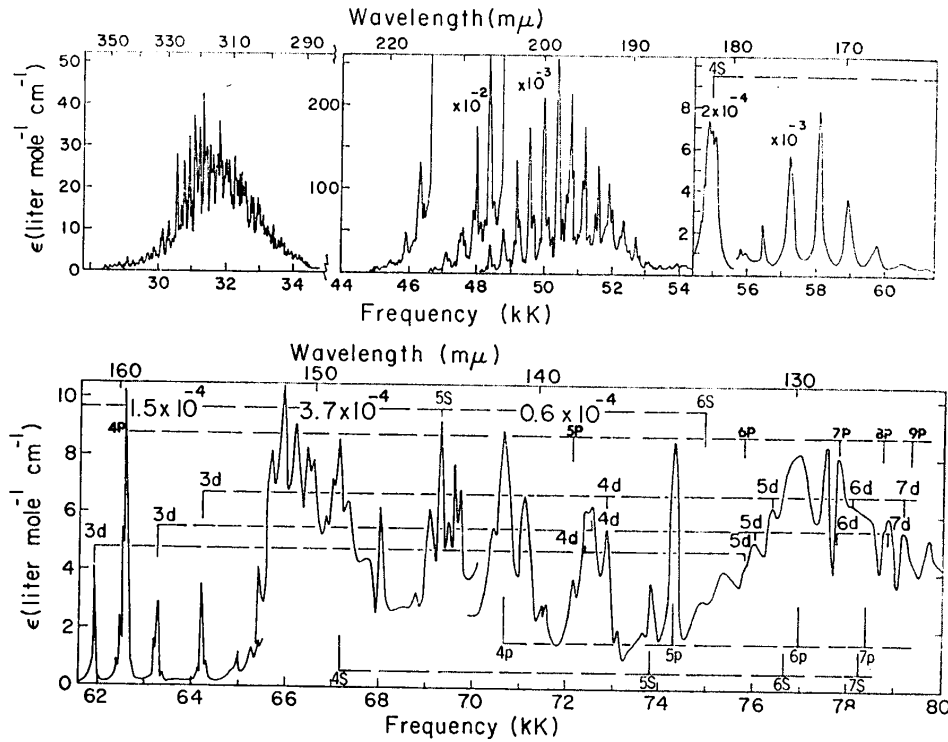
### 4.2.1 Photolyse

Bevor der Energietransfer vom  $\text{CS}$ –Molekül auf das  $\text{S}$ –Atom eingehend untersucht werden kann, ist es notwendig, einen elektronisch angeregten Zustand des  $\text{CS}_2$ –Moleküls zu lokalisieren, der eine effiziente Laserphotolyse ermöglicht. Abbildung 4.1 zeigt einen Ausschnitt des in der Gasphase gemessenen Spektrums im Bereich von 120 bis 360 nm [35]. Im oberen Teil der Abbildung, der das Spektrum im Bereich von 360 bis 165 nm zeigt, befinden sich im wesentlichen die Banden der Valenzzustände von  $\text{CS}_2$ . Im kurzwelligen Bereich bis ca. 120 nm (unterer Teil der Abbildung), wird das Spektrum dagegen von den RYDBERG–Anregungen dominiert.

Übergang	$\lambda$ [nm]	E [eV]	f
$^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$	151,6	8,18	$4,4 \cdot 10^{-2}$
$^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$	172,0	7,20	$2,9 \cdot 10^{-2}$
$^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$	197,0	6,29	1,1
$^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$	318,5	3,89	$2,7 \cdot 10^{-4}$
$^1\Sigma_u^- \leftarrow X^1\Sigma_g^+$	355,2	3,49	$8 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.1: Elektronische Anregungsenergien von  $\text{CS}_2$  in der Gasphase (Valenzzustände) [35].

Tabelle 4.1 kann entnommen werden, daß vom sichtbaren bis in den UV–Bereich lediglich drei Übergänge für die Laserphotolyse in Betracht kommen.

Abbildung 4.1: CS<sub>2</sub>-Gasphasenspektrum [35].

Dies sind der  $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang bei 197,0 nm, der  $^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang bei 318,5 nm und der  $^1\Sigma_u^- \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang bei 355,2 nm. Die Übergangsenergie des  $^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergangs und des  $^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergangs liegt dagegen mit 172,0 nm bzw. 151,6 nm für die Laseranregung energetisch zu hoch, da mit Frequenzverdopplung eine minimale Wellenlänge von 220 nm zu erreichen ist. Von den drei mit dem Farbstofflaser induzierbaren Übergängen ist der  $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang aufgrund seiner hohen Oszillatorstärke ( $f=1,1$ ) am geeignetsten. Darüber hinaus reicht die Energie der anderen beiden Zustände bei 318,5 nm, bzw. 355,2 nm nicht aus, um die Photolysereaktion zu  $\text{CS}(X^1\Sigma^+)$  und  $\text{S}(^3\text{P})$  (Schwellenwert: 4,46 eV (278 nm) [36]), auszulösen. Die spektrale Breite der CS<sub>2</sub> ( $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ )-Bande, deren Maximum sich bei 197,0 nm befindet, ermöglicht die Photolyse mit dem Laser bei 220 nm.

Zur Dokumentation des Photolysefortschritts wurden vor der Abschei-

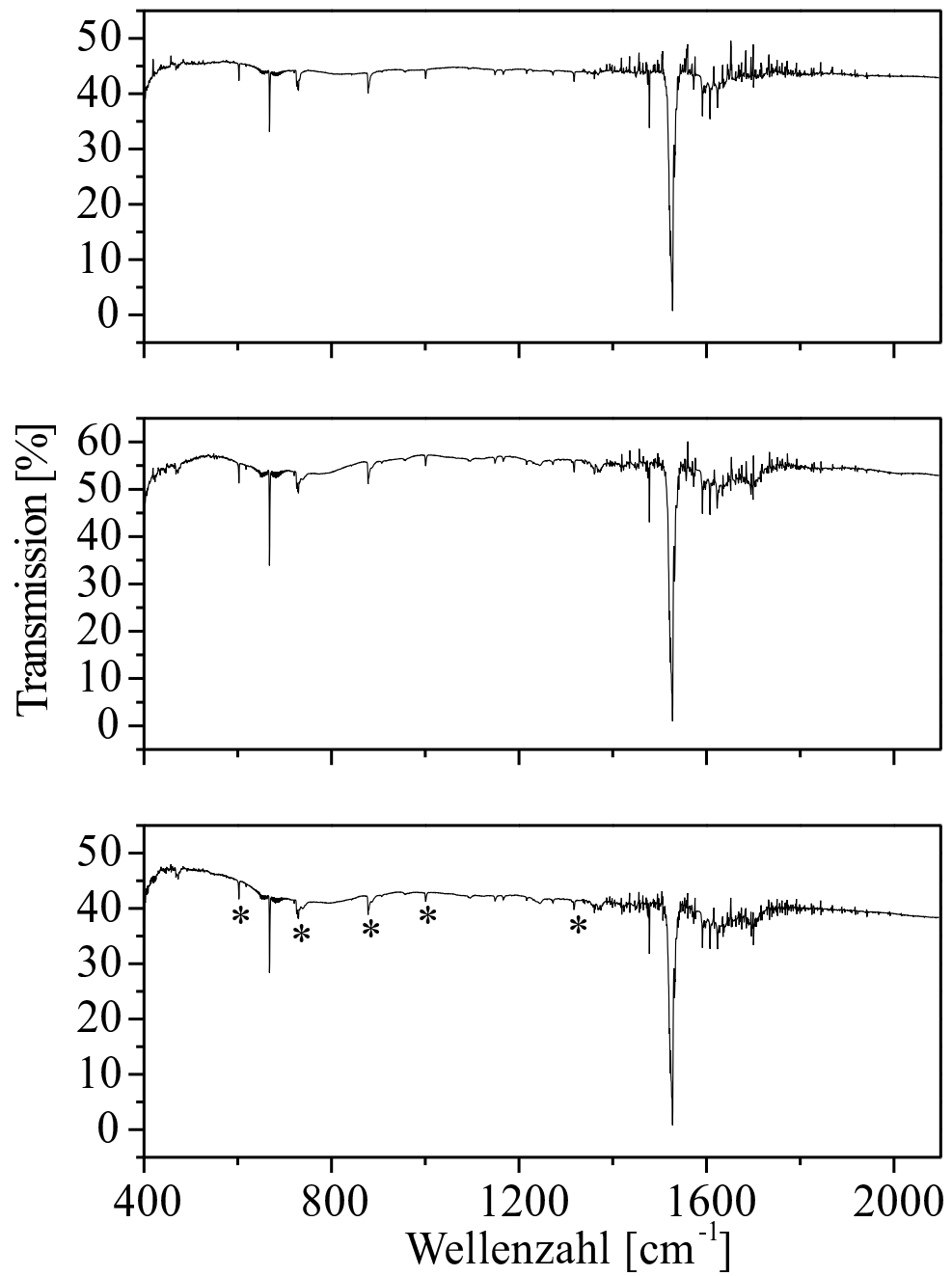


Abbildung 4.2: IR-Spektren einer CS<sub>2</sub>/Ar-Matrix. Unten: vor der Photolyse. Mitte: nach 1 h Photolyse. Oben: nach 2 h Photolyse. Mit (\*) gekennzeichnete Banden stammen aus einer Verunreinigung.

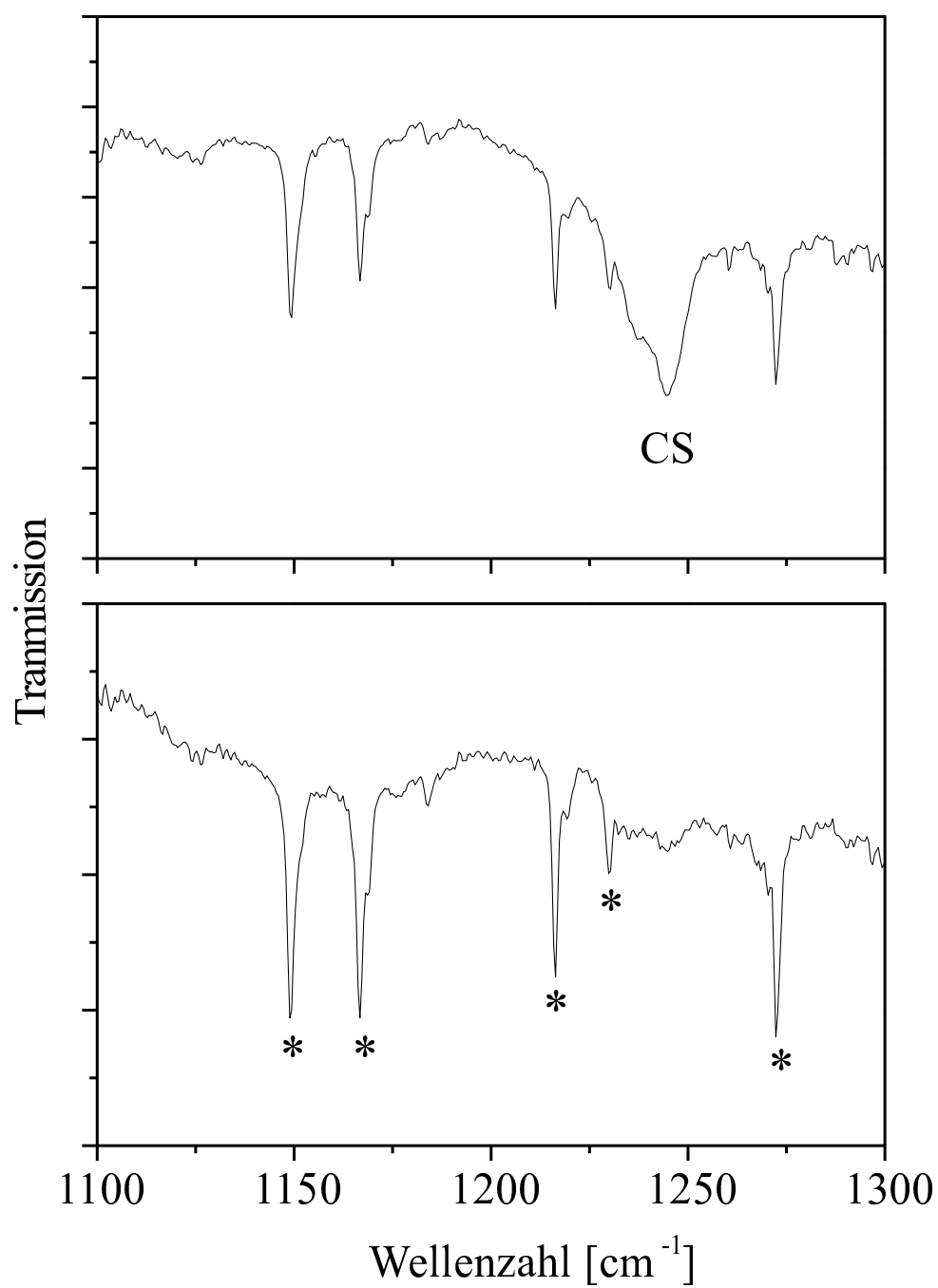


Abbildung 4.3: Die CS-Schwingungsbande. Unten: vor der Photolyse. Oben: Nach der Photolyse. Die mit (\*) gekennzeichneten Banden entstammen einer Verunreinigung.

dung und im Anschluß an die Bestrahlung IR- und Emissionsspektren der Matrizen aufgenommen. Abbildung 4.2 zeigt die IR-Spektren von CS<sub>2</sub> vor der Photolyse (unten), nach einer Stunde (mitte) und nach zwei Stunden Laserbestrahlung (oben). Aus den Spektren ist ersichtlich, daß die Photolyse aufgrund der großen Oszillatorstärke der intensivsten Bande in diesem Fall nicht anhand der CS<sub>2</sub>-Abnahme dokumentiert werden kann. Eine Detailansicht des oberen Spektrums aus Abbildung 4.2 zeigt aber deutlich eine durch die Photolyse entstandene Bande (Abbildung 4.3 oben), die im folgenden Kapitel diskutiert wird.

### 4.2.2 Zuordnung der IR-Banden

CS<sub>2</sub> wird in der Ar-Matrix in erster Linie anhand der sehr starken Bande der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  bei 1527,8 cm<sup>-1</sup> (Lit.: 1528,6 cm<sup>-1</sup> [37]) identifiziert (Abbildung 4.4 und Tabelle 4.2). In der Matrixumgebung spaltet dieses Signal zusätzlich, unter anderem aufgrund von *site*-Effekten, in eine Reihe von Satellitenbanden unterschiedlicher Intensität auf [37]. Darüber hinaus haben bei höheren CS<sub>2</sub>-Konzentrationen die Wechselwirkungen der Gastmoleküle untereinander, sowie die Abscheidebedingungen der Matrix Einfluß auf die Intensität und Struktur dieser Banden. Da die Satellitenbanden nicht ausschließlich durch *site*-Effekte des am häufigsten vorkommenden CS<sub>2</sub>-Isotopomers <sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sub>2</sub> hervorgerufen werden, müssen sie ebenfalls auf die Zuordnung zu selteneren CS<sub>2</sub>-Isotopomeren überprüft werden.

Das Signal bei 1521,1 cm<sup>-1</sup> wird als Hauptbande von <sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sup>34</sup>S identifiziert [38] (Abbildung 4.4). Die weiteren beobachteten Banden können nicht eindeutig CS<sub>2</sub>-Isotopomeren, wie beispielsweise <sup>12</sup>C<sup>33</sup>S<sup>32</sup>S, zugeordnet werden. Sie sind wahrscheinlich das Resultat eines *site*-Effekts von <sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sub>2</sub> (Tabelle 4.2).

Die weiteren CS<sub>2</sub>-Banden der doppelt entarteten Biegeschwingung  $\nu_2$  und der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  konnten in dieser Arbeit nicht beobachtet werden, da  $\nu_2$  bei 396,1 cm<sup>-1</sup> lokalisiert ist (IR-Spektrometergrenze: 400 cm<sup>-1</sup>) und  $\nu_1$  (Gasphase: 658,0 cm<sup>-1</sup>) wegen der Auswahlregeln für Schwingungsübergänge nur im RAMAN-Spektrum detektiert werden kann.

Wie der Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, wurden in dieser Arbeit nicht alle in



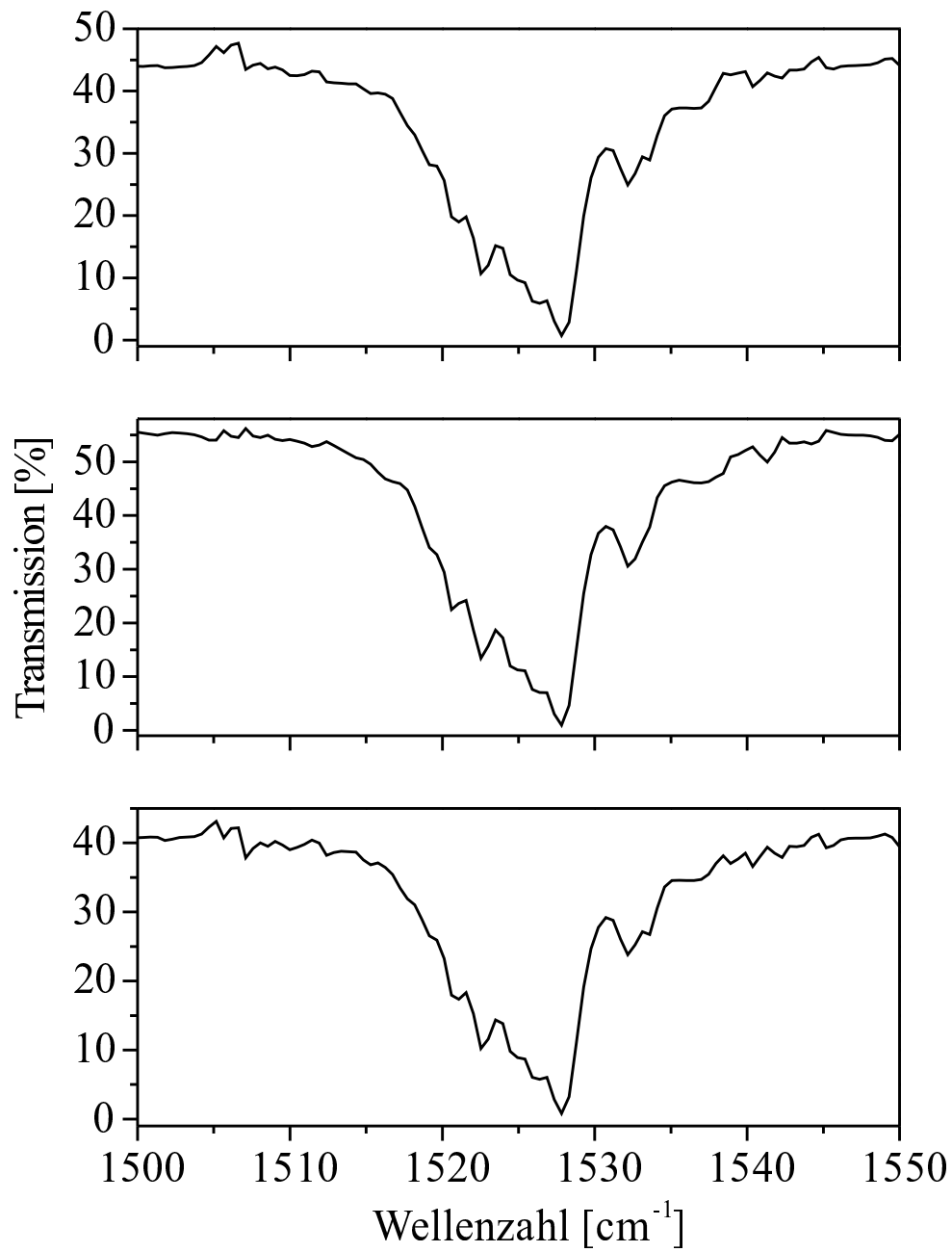


Abbildung 4.4: IR-Spektren der CS<sub>2</sub>( $\nu_3$ )-Schwingung. Unten: vor der Photolyse. Mitte nach 1 h Photolyse. Oben: nach 2 h Photolyse.

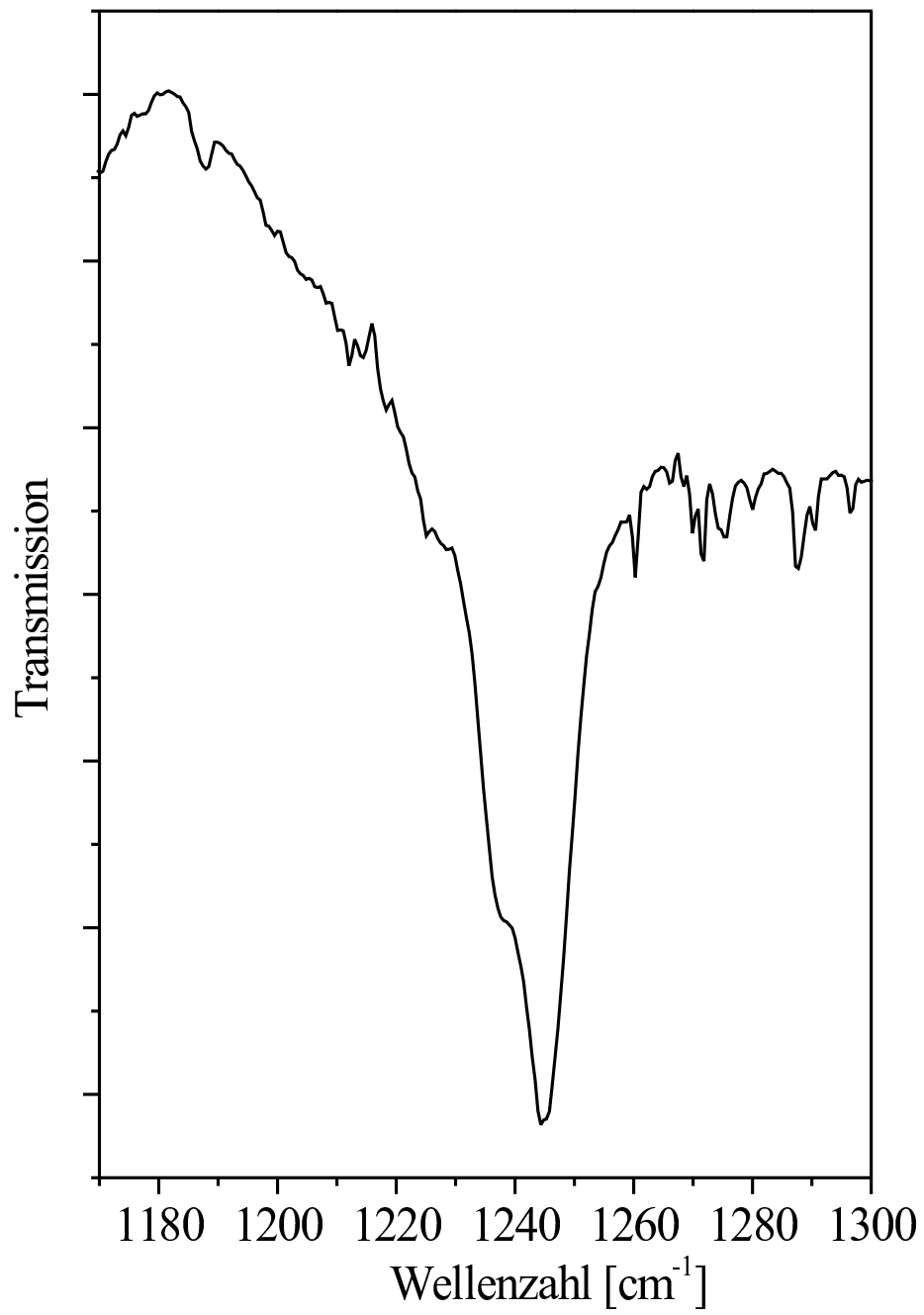


Abbildung 4.5: Differenzspektrum der CS-Schwingungsbande.

Bande	Gas <sup>a</sup>	Ar <sup>b</sup>	Ar <sup>c</sup>	Kr <sup>b</sup>
$\nu_1$	658,0 <sup>d</sup>			
$\nu_2$	396,1	396,1		393,9
$\nu_3$ (1)		1539,7 (2)		
$\nu_3$ (2)		1537,7 (2)		1535,0 <sup>e</sup>
$\nu_3$ (3)		1534,5 (15)	1533,6 (30)	1529,2 (10)
$\nu_3$ (4)		1533,1 (5)		
$\nu_3$ (5)		1531,9 (5)	1532,2 (40)	
$\nu_3$ (6)	1535,4	1528,6 (100)	1527,8 (100)	1524,1(100)
$\nu_3$ (7)		1526,9 (30)		
$\nu_3$ (8)		1525,2 (40)		1520,7 (10)
$\nu_3$ (9)		1523,4 (20)	1522,5 (75)	
$\nu_3$ (10)		1521,7 (5)	1521,1 (60)	

*Tabelle 4.2:* Infrarotfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von gasförmigem und matrixisoliertem CS<sub>2</sub>. <sup>a</sup> Lit. [39]. <sup>b</sup> Lit. [37]. <sup>c</sup> Diese Arbeit. <sup>d</sup> RAMAN–Frequenz. <sup>e</sup> Schulter. Eine ausführliche Auflistung der  $\nu_3$ –Bande nach Isotopomeren des CS<sub>2</sub>–Moleküls in der Argonmatrix findet sich in Lit. [38].

der Literatur erwähnten Banden beobachtet. Während die Werte der Wellenzahlen der gefundenen Banden gut mit den Literaturdaten übereinstimmen, zeigen sich bei den Intensitäten größere Unterschiede. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die präparierten Matrizen aufgrund der Abscheidebedingungen eine relativ hohe CS<sub>2</sub>–Konzentration aufwiesen. Als Folge dessen absorbiert die Matrix im Bereich der intensitätsstärksten Bande vollständig (Transmission: 0 %) und die aufgeführten Intensitätswerte für die weniger intensiven Banden sind demzufolge zu groß.

Das detaillierte IR–Spektrum in Abbildung 4.5 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von  $1170 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1300 \text{ cm}^{-1}$  mit einem breiten Signal im Bereich von  $1220 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1255 \text{ cm}^{-1}$ . Das Maximum der Bande ist bei  $1244 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert, und eine Schulter wird bei  $1237 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die Halbwertsbreite dieses Signals beträgt ungefähr  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Die naheliegende Zuordnung dieser Bande zur  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ –Schwingung muß

eingehend überprüft werden, da die CS-Schwingung in der Gasphase bei  $1285,1 \text{ cm}^{-1}$  detektiert wird [40] und in der Argonmatrix bei  $1275,4 \text{ cm}^{-1}$  mit einer *site*-Bande bei  $1270,2 \text{ cm}^{-1}$ , wie u.a. JACOX et al., sowie BOHN et. al berichteten [38,41,42]. Wie der Tabelle 4.3 entnommen werden kann, ist das Signal in dieser Arbeit im Vergleich zu den Literaturdaten rotverschoben. Die gute Korrespondenz der beobachteten Banden ( $1244 \text{ cm}^{-1}$  und  $1237 \text{ cm}^{-1}$ ) mit den Literaturwerten für das Isotopomer  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$  ( $1239,5 \text{ cm}^{-1}$ ) und das Dimer ( $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ )<sub>2</sub> ( $1245,1 \text{ cm}^{-1}$ ) [41] ist zufälliger Natur, da handelsübliches CS<sub>2</sub> mit normalem  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Anteil verwendet wurde.

Bande	Gas <sup>a</sup>	Ar <sup>b</sup>	Ar <sup>c</sup>
CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )	1285,1	1275,4	1244 (site I)
		1270,2 (site)	1237 (site II)

Tabelle 4.3: Infrarotfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von gasförmigem und matrixisoliertem CS.

<sup>a</sup> Lit. [40]. <sup>b</sup> Ar-Matrix, Wert für  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  [41]. <sup>c</sup> Diese Arbeit.

Auch sonst bei der Photolyse schwefelhaltiger Substanzen üblicherweise auftretende Verbindungen scheiden zur Erklärung dieser Bandenlagen aus. So besitzt beispielsweise weder das stabile C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, noch das als Nebenprodukt auftretende S<sub>2</sub>O Banden im zu diskutierenden Bereich [41]. Zur Identifizierung der beobachteten Signale muß daher auf die Abscheide- und Photolysebedingungen der CS<sub>2</sub>-Matrizen näher eingegangen werden, die in der Literatur zur Charakterisierung von CS führten.

BOHN et. al photolysierten CS<sub>2</sub> vor der Abscheidung mit einer elektrischen Entladung und schieden die Fragmente in der Matrix ab [41]. JACOX et al. photolysierten CH<sub>3</sub>SH [42], wonach sie unter anderem CS detektierten, was bedeutet, daß H-Atome erzeugt wurden, die bekanntermaßen in der Argonmatrix außerordentlich mobil sind und sich leicht von ihrem ursprünglichen Erzeugungsort entfernen können. Bei beiden Abscheidemethoden wird das CS-Molekül nach seiner Entstehung demzufolge zum größten Teil nur von den umgebenden Argonatomen benachbart sein und kann als isoliert betrachtet werden. Die in dieser Arbeit durchgeführte Photolyse des CS<sub>2</sub>-Moleküls bedingt jedoch, daß die meisten Fragmente einen VAN-DER-

WAALS-Komplex bilden, in dem sich das CS-Radikal in unmittelbarer Nachbarschaft zum S-Atom befindet.

Dies hat zur Folge, daß sich der in der Literatur angegebene Wert für die CS-Schwingung (Hauptbande 1275,4 cm<sup>-1</sup>, site-Bande: 1270,2 cm<sup>-1</sup>) zu 1244 cm<sup>-1</sup> und 1237 cm<sup>-1</sup> verschiebt. Die 1237 cm<sup>-1</sup>-Schulter resultiert mit großer Sicherheit aus einem *site*-Effekt, da die Banden der weniger häufigen CS-Isotopomere sich um wesentlich größere Beträge von der Lage der <sup>12</sup>C<sup>34</sup>S-Bande unterscheiden. Darüber hinaus beträgt die natürliche Häufigkeit des Schwefelisotops <sup>34</sup>S bekanntermaßen 4,2 %; da die Schulter jedoch eine Intensität von ca. 60% der Hauptbande besitzt, ist die Erklärung über einen Isotopeneffekt unwahrscheinlich.

Nach der Photolyse besitzen sowohl das CS-Radikal als auch das S-Atom eine Exzeß-Energie, die dazu führt, daß sich die beiden Photolyseprodukte im folgenden etwas voneinander entfernen und sich anschließend unterschiedlich zueinander ausrichten können. Vor allem das S-Atom besitzt dabei in der Argonmatrix eine relativ hohe Mobilität [43]. Die dadurch resultierende unterschiedliche Wechselwirkung der Schwefelatome mit dem CS-Fragment kann dann die Aufspaltung der Bande bewirken.

### 4.2.3 Emissionsspektren

Nach der CS<sub>2</sub>-Photolyse wurden die Photolysefragmente CS und S anhand ihrer laserinduzierten Emissionen detektiert. Diese Spektroskopieart ist wesentlich empfindlicher als die IR-Spektroskopie, so daß Grund zu der Annahme bestand, das in den IR-spektroskopischen Experimenten nicht zweifelsfrei detektierte CS-Fragment eindeutig identifizieren zu können. Darüber hinaus ist in Emissionsspektren das einer IR-spektroskopischen Untersuchung nicht zugängliche S-Atom detektierbar.

In Tabelle 4.4 sind die elektronischen Valenzzustände von CS in der Gasphase aufgelistet, in die eine Laseranregung zur Detektion dieses Moleküls möglich ist. Es ist erkennbar, daß die ersten vier aufgelisteten Zustände, die allesamt Triplettzustände sind, wegen der spinverbotenen Übergänge nicht diejenigen Zustände der Wahl sind, in welche zum Nachweis des Energietransfers mit dem Laser eingestrahlt wird. Der in dieser Hinsicht am besten geeig-

Übergang			$\lambda$ [nm]	E [eV]
$a^3\Pi$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	362	3,43
$a'^3\Sigma^+$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	319	3,89
$a^3\Delta$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	281	4,42
$e^3\Sigma^-$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	259	4,80
$A^1\Pi$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	257	4,82
$A'^1\Sigma^+$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	178	6,96
$B^1\Sigma^+$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	154	8,05
$C^1\Sigma^+$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	140	8,84
$c^3\Sigma^+$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	139	8,90
$E^1\Pi$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	139	8,93
$F^1\Pi$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	129	9,61
$G^1\Pi$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	123	10,09

Tabelle 4.4: Elektronische Anregungsenergien von CS in der Gasphase [44].

nete Übergang ist der spin- und drehimpulserlaubte  $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang bei 257 nm. Dieser Übergang befindet sich in einem Wellenlängenbereich, den der Farbstofflaser abdeckt. Die nächsthöheren Zustände des CS-Moleküls liegen dagegen für die Anregung mit dem Laser energetisch zu hoch.

Zur Detektion des CS-Moleküls wird die Phosphoreszenz aus dem  $a^3\Pi$ -Zustand in den  $X^1\Sigma^+$ -Zustand zwischen 360 und 420 nm herangezogen, die der CAMERON-Emission des CO-Moleküls entspricht. Trotz des spinverbotenen Charakters besitzt dieser Übergang eine ausreichende Intensität und ist sowohl in der Gasphase [45], als auch in der Matrix [34] Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen.

Wie Abbildung 4.6 zeigt, sind im Bereich von 360 nm bis 420 nm bei einer Anregung mit  $\lambda=257$  nm keine dem CS zuzuordnenden Banden zu erkennen. Erwartet wurden die drei intensivsten Banden der  $CS(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission, die in der Argon-Matrix bei 365 nm (0-0), 384 nm (0-1) und 402 nm (0-2) zu beobachten sind. Die detektierten Emissionsbanden werden einer Verunreinigung zugeordnet. Die Tatsache, daß keine CS-Banden detektiert werden, ist ein Hinweis auf eine nur ineffizient ablaufende  $CS_2$ -Photolyse.

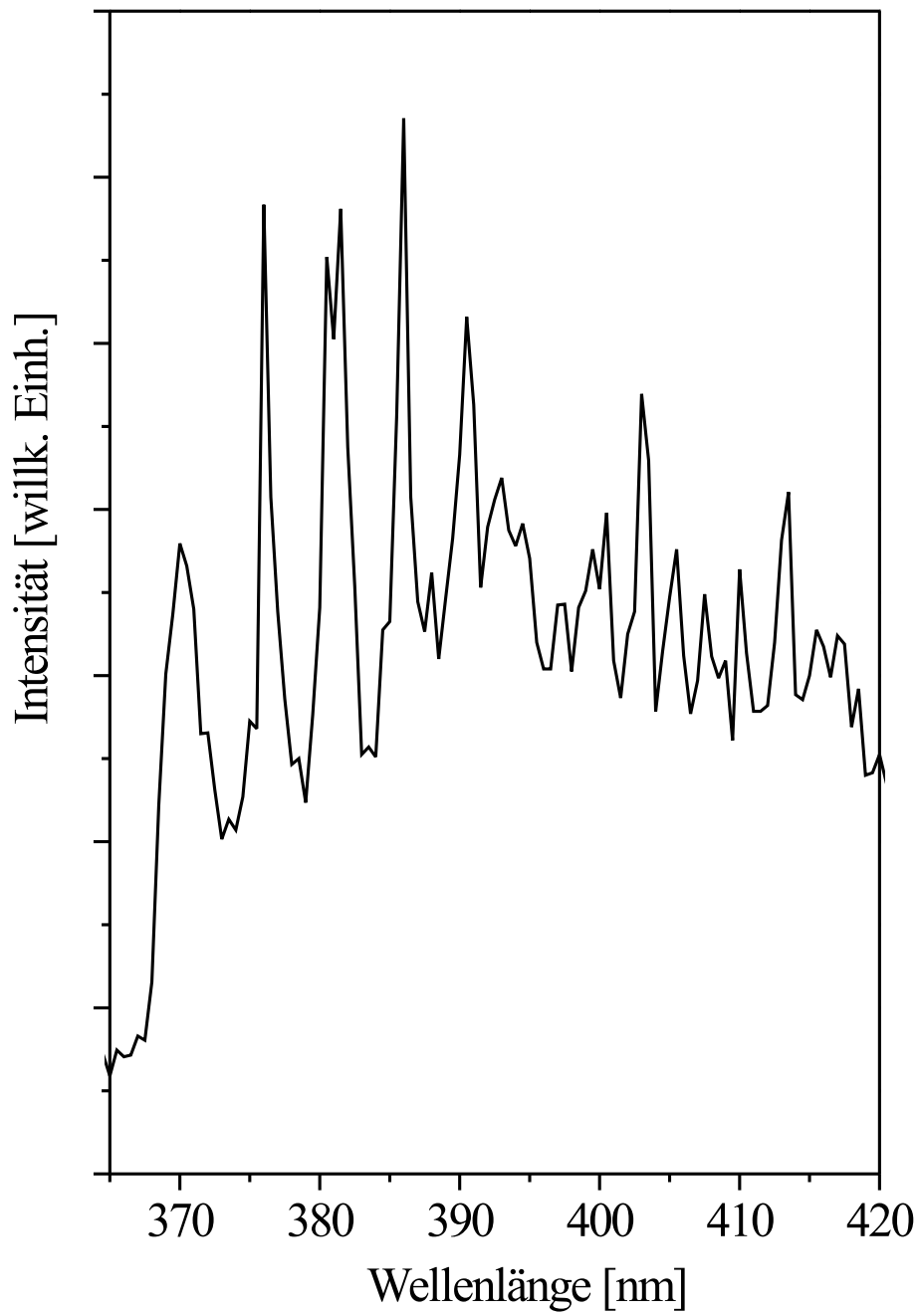


Abbildung 4.6: Emissionsspektrum nach der CS<sub>2</sub>-Photolyse. Laseranregung in den CS(<sup>1</sup>Π)-Zustand mit  $\lambda=257$  nm. Die Signale entstammen, wie im Text beschrieben, nicht CS, sondern einer Verunreinigung.

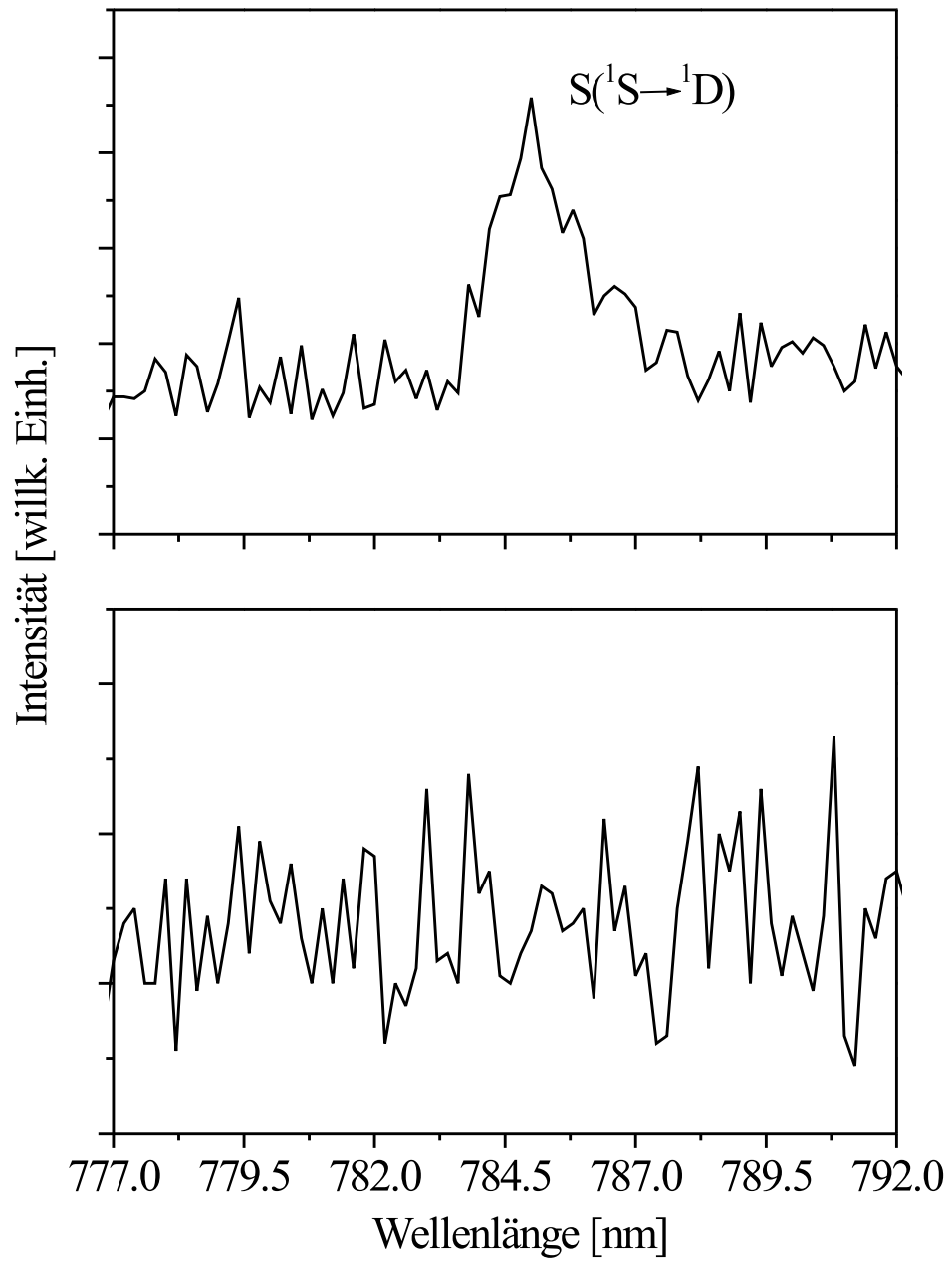


Abbildung 4.7:  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission. Oben: Laseranregung in den  $CS(A^1\Pi)$ -Zustand mit  $\lambda=257$  nm. Unten: Kontrollspektrum ohne Laseranregung.



Konfiguration	Term	J	Energie [cm <sup>-1</sup> ]	λ [nm]
3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<sup>3</sup> P	2	0,000	-
		1	396,055	25249,0
		0	573,640	17432,5
3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<sup>1</sup> D	2	9238,609	1082,4
3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<sup>1</sup> S	0	22179,954	450,9
3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S <sup>0</sup> )4s	<sup>5</sup> S	2	52623,640	190,0
3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S <sup>0</sup> )4s	<sup>3</sup> S	1	55330,811	180,7
3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S <sup>0</sup> )4p	<sup>5</sup> P	1	63446,065	157,6
		2	63457,142	157,6
		3	63475,051	157,5
3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S <sup>0</sup> )4p	<sup>3</sup> P	1	64888,964	154,1
		0	64891,386	154,1
		2	64892,582	154,1

Tabelle 4.5: Übergangsenergien der unteren S–Atomzustände in der Gasphase [46].

Nach der Laseranregung in den CS(A<sup>1</sup>Π)–Zustand bei 257 nm kann aber die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission beobachtet werden (Abbildung 4.7 oben). Dieser Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen des Schwefels ist eine empfindliche Detektionsmethode für atomaren Schwefel [47] (die elektronisch angeregten Zustände des Schwefels sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt) und konnte in der Matrix beispielsweise nach der Photolyse von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> [43], H<sub>2</sub>S [48, 49] und anschließender S(<sup>1</sup>S ← <sup>3</sup>P)–Einphotonenanregung mit einem Laser bei 460 nm beobachtet werden. Zur Kontrolle wurde der gleiche Wellenlängenbereich ohne Laseranregung aufgenommen (Abbildung 4.7 unten). In diesem Spektrum zeigt sich kein Signal, was eindeutig dafür spricht,

daß es sich bei der mit der Laserbestrahlung detektierten Bande nicht um ein Artefakt handelt. Bevor jedoch die auf den ersten Blick naheliegende Erklärung herangezogen wird, daß die  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission das Resultat des Energietransfers eines angeregten CS-Moleküls ( $CS^*$ ) auf  $S(^3P)$  ist, muß ausgeschlossen werden, daß sie weder die Folge einer Schwefel-Direktanregung ist, noch, daß eine womögliche Photolyse von  $CS_2$  bei 257 nm stattfindet, die zur Bildung eines angeregten Schwefelatoms mit anschließender  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission führt.

Eine Einphotonenanregung des Schwefels mit  $\lambda=257$  nm ist nicht möglich, da das Schwefelatom in diesem Bereich keine Zustände besitzt, in die mit Licht dieser Wellenlänge angeregt werden kann [46, 50]. Von einer Zweiphotonenanregung des Schwefels in höher angeregte Zustände mit einem Farbstofflaser wird in der Literatur berichtet [ $S(4p^3P \leftarrow ^3P)$ ] mit zwei Photonen der Wellenlänge 308 nm [51], allerdings wurde der Laser in diesem Fall resonant auf den im Gegensatz zum  $S(^1S \leftarrow ^3P)$ -Übergang vollständig erlaubten Übergang eingestellt.

Mit der verdoppelten Energie der Wellenlänge von 257 nm ließe sich ein Zustand erreichen, dessen Anregungswellenlänge 128,5 nm betragen würde. In der Nähe dieses Wertes befindet sich der  $S(6s^3S \leftarrow ^3P)$ -Übergang, dessen durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltene Komponenten in Tabelle 4.6 aufgeführt sind.

Übergang	$\lambda$ [nm]	E [eV]
$S(6s^3S \leftarrow ^3P_0)$	132,67	9,35
$S(6s^3S \leftarrow ^3P_1)$	132,36	9,37
$S(6s^3S \leftarrow ^3P_2)$	131,67	9,42

Tabelle 4.6: Die Komponenten des  $S(6s^3S \leftarrow ^3P)$ -Übergangs in der Gasphase [52].

Diesen Werten zufolge kann ein Zweiphotonen-Übergang nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Übergangsenergien in Tabelle 4.6 gelten für die Gasphase. Der  $S(6s^3S)$ -Zustand wird als RYDBERG-Zustand aufgrund seines hohen Anregungsgrades bekanntermaßen eine größere Ausdehnung als Valenzzustände besitzen, was zur Folge hat, daß die für die

Gasphase bekannten Werte für Matrixumgebungen zu höheren Energien verschoben sind. Damit ist der Übergang folglich nicht mehr resonant zur Laserfrequenz. Eventuell ist es möglich, daß dieser Übergang wegen des RYD-BERG–Charakters in Matrixumgebung überhaupt nicht mehr beobachtet werden kann. Das entsprechende Argument gilt ebenfalls für den Fall, daß sich ein in der Gasphase bei niedrigeren Energien als 128,5 nm befindlicher Zustand (z.B. der S(4s<sup>3</sup>S)–Zustand bei 180,74 nm) in der Matrix in Resonanz zur Laserfrequenz verschiebt und somit einer Zweiphotonenanregung bei dieser Wellenlänge zugänglich ist. Die entsprechende Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs wäre ebenfalls sehr gering. Als Fazit sei demnach angemerkt, daß eine Zweiphotonenanregung des Schwefelatoms, die in der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission resultiert, nicht in letzter Konsequenz verworfen werden kann, jedoch unter Matrixbedingungen nicht wahrscheinlich ist.

Der zweite Prozeß, der untersucht werden muß, bevor der Energietransferprozeß von CS\* auf S als einzige, zur S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission führende Möglichkeit angenommen werden kann, ist die Photolyse des CS<sub>2</sub>–Moleküls. Die Dissoziation könnte direkt zur Ausbildung eines S(<sup>1</sup>S)–Atoms mit nachfolgender Emission führen. Aus diesem Grund muß untersucht werden, welche Dissoziationsmechanismen nach einer CS<sub>2</sub>–Anregung in der Matrix auftreten. In Tabelle 4.7 sind mögliche CS<sub>2</sub>–Dissoziationsreaktionen und ihre thermodynamischen Schwellenwerte aufgeführt.

Photodissoziation	λ [nm]	E [eV]
CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) + S( <sup>3</sup> P)	278	4,46
CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) + S( <sup>1</sup> D)	221	5,60
CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) + S( <sup>1</sup> S)	172	7,21
CS(a <sup>3</sup> Π) + S( <sup>3</sup> P)	160	7,85
S <sub>2</sub> (X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>−</sup> ) + C( <sup>3</sup> P)	158	7,86
S <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> ) + C( <sup>3</sup> P)	147	8,44
CS(a <sup>3</sup> Π) + S( <sup>1</sup> D)	138	8,99

Tabelle 4.7: Thermodynamische Schwellenwerte der CS<sub>2</sub>–Photodissoziation [34].

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, können mit dem Farb-

stofflaser nur die beiden die geringste Energie benötigenden Dissoziationsreaktionen initiiert werden, die Photolyse des  $\text{CS}_2$  zu  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$  bei 278 nm sowie zu  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{D})$  bei 221 nm. In beiden Reaktionen wird Schwefel nicht im  $\text{S}(^1\text{S})$ -Zustand gebildet, so daß diese Dissoziationsprozesse nicht für die beobachtete  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission verantwortlich sein können. Erst ab einer Laserwellenlänge von 172 nm wird die Reaktion zu  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{S})$ , die zur  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission führen würde, den thermodynamischen Schwellenwerten zufolge stattfinden. Wenn die Emission demnach wirklich die direkte Folge der  $\text{CS}_2$ -Photolyse sein sollte, käme als Erklärung nur eine Mehrphotonendissoziation von  $\text{CS}_2$  in Frage.

Wie in Tabelle 4.1 gezeigt, kann bei einem Zweiphotonenübergang bei einer Wellenlänge von 257 nm in keinen der  $\text{CS}_2$ -Valenzzustände resonant eingestrahlt werden. Bei höheren Energien besitzt das  $\text{CS}_2$ -Molekül in diesem Bereich allerdings RYDBERG-Zustände (Anregungsenergien in der Gasphase: Tabelle 4.8), die für die Diskussion berücksichtigt werden müssen. Zu beachten ist, daß eine 1:1 Korrespondenz zwischen RYDBERG-Zuständen in der Gasphase und der Argonmatrix in der Regel nicht vorhanden ist und daß die Zuordnung der RYDBERG-Zustände in der Matrix im Vergleich zur Gasphase schwierig ist.

Generell ist es möglich, mittels Zweiphotonenanregung in die höheren Glieder der in Tabelle 4.8 aufgezeigten RYDBERG-Zustände anzuregen, da das  $\text{CS}_2$ -Spektrum im Bereich von ca. 142 nm bis ca. 120 nm eine große Anzahl nah beieinanderliegender Übergänge der verschiedenen RYDBERG-Serien zeigt, die sich zu einem Quasikontinuum verdichten [53]. Gerade in den letzten Jahren sind Mehrphotonenanregungen in die RYDBERG-Zustände des  $\text{CS}_2$ -Moleküls mittels REMPI-Spektroskopie in der Gasphase gut untersucht worden [54–60], so daß eine derartige Anregung auch in diesem Fall stark in Betracht gezogen werden muß. Zudem muß gerade bei einer Laseranregung wegen der erzeugten hohen elektrischen Feldstärken mit der Möglichkeit einer Mehrphotonenanregung gerechnet werden. Demzufolge kann nicht ausgeschlossen werden, daß  $\text{CS}_2$  durch die 257 nm-Laseranregung zunächst in einen RYDBERG-Zustand angeregt wird, das Molekül anschließend desaktiviert wird und schließlich einen Zerfallskanal erreicht, der beispielsweise zu  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{S})$  und damit zur  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission führt.

Gasphase <sup>a</sup>					
Serie	Übergang	n	$\lambda$ [nm]	E [eV]	f
1	$\pi \rightarrow ns$	4	182,0	6,82	$6,0 \cdot 10^{-2}$
		5	144,1	8,61	$9,9 \cdot 10^{-3}$
2		4	148,7	8,34	$1,1 \cdot 10^{-2}$
		5	135,2	9,17	
3	$\pi \rightarrow np$	4	159,6	7,77	$3,6 \cdot 10^{-2}$
		5	138,4	8,96	
4		4	141,2	8,78	0,18
		5	134,4	9,22	0,10
5	$\pi \rightarrow nd (\delta)$	3	155,4	7,98	$9,2 \cdot 10^{-3}$
		4	137,1	9,05	
6	$\pi \rightarrow nd (\delta_g)$	3	157,8	7,86	$1,1 \cdot 10^{-2}$
		4	137,8	9,00	
7		3	161,2	7,69	$7,6 \cdot 10^{-3}$
		4	138,0	8,99	
Argon <sup>b</sup>					
Bande <sup>c</sup>			$\lambda$ [nm]	E [eV]	
1			136	9,12	
2			140	8,86	
3			145	8,55	
4			159	7,80	
5			170	7,29	

*Tabelle 4.8:* CS<sub>2</sub>–RYDBERG–Zustände in der Gasphase und in der Ar–Matrix <sup>a</sup> Lit. [35]. Es sind jeweils die ersten beiden beobachtbaren Banden der Serie angegeben. <sup>b</sup> Lit. [53], die Art des RYDBERG–Übergangs ist nicht näher spezifiziert. <sup>c</sup> Intensivste Banden.

Zusätzlich zu diesem Kanal sollten den thermodynamischen Schwellenwerten zufolge nach der Desaktivierung weitere Photolysekanäle populierte werden. So wäre beispielsweise zu erwarten, daß CS<sub>2</sub> nach der Anregung

ebenfalls zu  $\text{CS}(\text{a}^3\Pi) + \text{S}(\text{}^3\text{P})$  dissoziiert, was zur  $\text{CS}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission führt. Dies ist der dominante Prozeß bei einer Anregung des  $\text{CS}_2$ -Moleküls in einer Argonmatrix bei einer Wellenlänge von 147 nm [36], während Schwefelatome im  $\text{S}(\text{}^1\text{S})$ -Zustand unter gleichen experimentellen Bedingungen nicht detektiert wurden. Wie Abbildung 4.6 zeigt, wurde die CS-Emission bei den Laserexperimenten nicht beobachtet. Dies bedeutet, daß, sofern eine Zweiphotonenanregung mit  $\lambda=257$  nm von  $\text{CS}_2$  stattfindet, CS in keinem angeregten Zustand, sondern ausschließlich im  $\text{X}^1\Sigma^+$ -Zustand gebildet wird.

Es kann daher die Schlußfolgerung gezogen werden, daß der Prozeß der Zweiphotonenanregung in einen  $\text{CS}_2$ -RYDBERG-Zustand aus den gleichen Gründen, wie beim S-Atom aufgeführt, als eher unwahrscheinlich betrachtet werden sollte. Er kann aber nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Es verwundert aber, daß die  $\text{CS}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission in dieser Arbeit ebenfalls nicht detektiert wird, wenn direkt in einen höher angeregten CS-Zustand ( $\text{A}^1\Pi$ ) eingestrahlt wird. Wie später bei den Experimenten am Synchrotron gezeigt wird, konnte diese Emission dort unter diesen Bedingungen beobachtet werden. Als Erklärung dient zum einen die nur schwache  $\text{CS}_2$ -Photolyse, zum anderen sind die Emissionsbanden, wie später gezeigt wird, auch bei den Synchrotronexperimenten wenig intensiv.

### Energietransfer von CS auf S nach Laseranregung

Es bieten sich mehrere Mechanismen für den Energietransfer von CS auf S an. Der simpelste Fall ist, daß die CS-Emission resonant in einem radiativen Prozeß durch das S-Atom absorbiert wird und dies zur  $\text{S}(\text{}^1\text{S} \rightarrow \text{}^1\text{D})$ -Emission führt. Da Schwefel im Bereich der  $\text{CS}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission nicht absorbiert, kann dieser Prozeß von Beginn an ausgeschlossen werden. Ebenso kann der Energietransfer aufgrund der Resonanzbedingung nicht nach dem FÖRSTER- oder DEXTER-Mechanismus erfolgen. Zur Erklärung des Energietransfers muß demzufolge ein nichtresonanter Mechanismus herangezogen werden.

Neben den oben beschriebenen Prozessen, bei denen die Energie über einen gewissen Abstand übertragen wird, existieren Kollisionsmechanismen, bei welchen die Energie auch nichtresonant transferiert werden kann [4].

„Kollision“ heißt in diesem Fall, daß die Moleküle sich nach der Anregung soweit annähern, daß die Elektronenwolken des CS und des S–Atoms signifikant überlappen können. Eine solche Erhöhung der Mobilität der Moleküle ist bei Laserbestrahlung ohne weiteres möglich, da es aufgrund der hohen Photonenintensitäten in der Matrix zu lokalen Erwärmungen kommt, die zu einer Lockerung des Argon–Gitters führen. Nach dem Modell von PERRIN [61–63] brauchen sich die Moleküle in Festkörpern nicht unbedingt einander zu nähern, da um ein angeregtes Molekül (hier: CS\*) eine sogenannte Quenchingsphäre existiert, innerhalb der ein Akzeptormolekül (hier: S) das Donatormolekül vollständig quencht. Da sich die Mehrzahl der CS–Moleküle und der S–Atome nach der CS<sub>2</sub>–Photolyse wegen des umgebenden Argonkäfes nicht weit voneinander entfernen können und in VAN–DER–WAALS–Komplexen vorliegen, sollte sich das Schwefelatom innerhalb dieser Zone befinden.

Sofern es zu einer Reaktion zwischen dem angeregten CS–Molekül und dem S–Atom kommt, bildet sich ein CS<sub>2</sub>–Exciplex. Der direkte Nachweis dieses Exciplexes ist in dieser Arbeit nicht möglich gewesen, da weder bei den Laser– noch bei den später beschriebenen Synchrotronexperimenten eine CS<sub>2</sub>–Emission festgestellt werden konnte. Eine solche CS<sub>2</sub>–Fluoreszenz wurde von HEICKLEN [64] und später von COOK und OGAWA in der Gasphase beschrieben. BAJEMA et al. berichten in Matrixumgebung von einer breiten CS<sub>2</sub>–Emission im Bereich von 350 bis 550 nm nach der Anregung mit Licht der Wellenlänge 260 nm einer Quecksilberlampe [65]. Das CS<sub>2</sub>–Spektrum in der Gasphase zeigt in Anwesenheit von Fremdgasen bei Anregungswellenlängen zwischen 280 nm und 350 nm, unabhängig von den Aufnahmebedingungen, eine sehr breite, vollkommen strukturlose Emission. Mit Hilfe der Resonanzlaserspektroskopie wurden von SILVERS und MCKEEVER [66], bzw. BERNAT et al. [39] zwei Progressionen im Bereich von 350 nm bis 400 nm bzw. 400 nm bis 550 nm entdeckt. Im folgenden wurden weitere Emissionen des CS<sub>2</sub> untersucht [67], wobei die Bandensysteme allerdings wie in den obigen beiden Fällen aufgrund der Bandenvielfalt und Komplexität zur Identifikation von CS<sub>2</sub> nicht besonders geeignet sind.

Die Bildung des Exciplexes aus CS und S ist ein stark nicht vertikaler Übergang, was bedeutet, daß die Geometrien des Akzeptors, bzw. des Dona-

tors, sich im angeregten Zustand sehr von den Grundzustandsgeometrien der getrennten Fragmente unterscheiden. Im Falle des Schwefelatoms macht es keinen Sinn, von einer Geometrieänderung des Akzeptors zu sprechen, aber die Konsequenz der Exciplexbildung ist für das Atom in der geänderten chemischen Umgebung dieselbe wie für ein Molekül, das eine Geometrieänderung erfährt: es können durch die Exciplexbildung und den anschließenden Zerfall in ein abgeregtes Donatormolekül und ein angeregtes Akzeptormolekül Zustände des Akzeptors besetzt werden, die durch Lichtanregung nicht oder nur schlecht populiert werden; insbesondere seien an dieser Stelle spinverbotene optische Übergänge genannt. So sind nach einem solchen Energietransfer Emissionen aus Zuständen beobachtbar, die unter anderen Umständen nicht beobachtet werden.

Ein solcher Exciplex kann für die in dieser Arbeit beobachtete  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission verantwortlich sein. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß nach der  $CS(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Anregung das Molekül mit  $S(^3P)$  reagiert, wobei CS in einem energetisch niedrigeren Zustand und Schwefel im  $S(^1S)$ - oder einem höher angeregten Zustand gebildet werden. Welche Zustände an der Exciplexbildung beteiligt sind, und in welchen Zuständen die Fragmente nach dem Energietransfer gebildet werden, kann ohne die Aufnahme von Anregungsspektren nur vermutet werden. Aus diesem Grund werden diese Untersuchungen erst in Kapitel 5 im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Synchrotronexperimente Gegenstand der Diskussion sein.

Die Reaktion der Fragmente zu einem Exciplex bedeutet die vollständige Bindungsbildung zwischen den Reaktionspartnern. Dieser Fall tritt jedoch nicht immer auf. Es existieren ebenfalls Transferreaktionen, bei welchen zwischen Donator und Akzeptor nur eine teilweise Bindung vollzogen wird, bzw. bei welchen es nur zu einer schwachen Wechselwirkung kommt. Im Extremfall wird die Energie durch eine Kollisionsreaktion ohne Bindungsbeteiligung übertragen. Welchem Mechanismus die Reaktion folgt, hängt entscheidend von der Tiefe des Potentialtopfes der Komplexe  $DA^*$  und  $D^*A$  ab. Je tiefer dieser Potentialtopf ist, desto stabiler ist der Exciplex. Besteht der Topf nur aus einem flachen Minimum, so tritt nur eine schwache Wechselwirkung zwischen den Spezies auf. Je wahrscheinlicher die Bildung eines Exciplexes ist, desto eher wird der Energietransfer, vereinfacht gesagt, nach einem nicht-



resonanten Mechanismus ablaufen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß im Fall der Exciplexbildung die Zustände des Exciplexes besetzt werden und nicht die des Akzeptors. Die Übergänge des Akzeptors müssen demzufolge für einen Energietransfer nicht in Resonanz mit den Übergängen des Donators sein, da die Zustände des Akzeptors erst beim Zerfall populiert werden. Im zweiten Extremfall, der Kollisionsreaktion ohne Bindungsbildung, ist dies genau umgekehrt. Hier sollte, sofern eine eventuelle Überschußenergie nicht z.B. in die Umgebung dissipiert werden kann, der Energietransfer resonant verlaufen, da bei diesem Prozeß keine Exciplexzustände, sondern die Zustände des Donators und des Akzeptors direkt beteiligt sind.

Es kann zusammengefaßt werden, daß die Laserexperimente einen deutlichen Hinweis auf den Energietransfer von CS auf S unter Beteiligung von CS<sub>2</sub> geben. Über die zur S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission führenden beteiligten Zustände der Spezies CS und S und den Transfermechanismus sind ohne die Aufnahme von Anregungsspektren nur begrenzte Aussagen möglich. Diese Fragestellungen werden daher im Zusammenhang mit den Synchrotronexperimenten behandelt.

### Thermolumineszenz nach der CS<sub>2</sub>–Photolyse

Ein indirekter Nachweis, daß die CS<sub>2</sub>–Photolyse durch die Laseranregung stattfindet, besteht in der Thermolumineszenz des S<sub>2</sub>–Moleküls, die bei Erwärmung der Matrix auf 40 K beobachtet wird. Durch die thermische Energie wird das Argongitter gelockert, so daß die Schwefelatome zu S<sub>2</sub> in einen angeregten Zustand rekombinieren und die S<sub>2</sub>(B''<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>−</sup>)–Emission detektiert werden kann. Diese Emission besitzt Banden im Wellenlängenbereich von ca. 360 nm bis 480 nm.

Der zeitliche Verlauf der Thermolumineszenz wurde bei konstanter Wellenlänge (410 nm) detektiert, während die Temperatur über die Heizung des Kryostaten jeweils um 1 K bzw. 2 K schrittweise erhöht wurde. Das Sauerstoffmolekül, welches bei der Matrixabscheidung als Verunreinigung auftritt, zeigt in dem Bereich, in dem die Banden des S<sub>2</sub>(B''<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>−</sup>)–Übergangs zu sehen sind, ebenfalls eine Thermolumineszenz, die entsprechend die Folge der Rekombination zweier Sauerstoffatome ist. Da diese Banden zum Teil mit

den  $S_2$ -Banden zusammenfallen, konnte die  $S_2$ -Thermolumineszenz nicht auf der intensiveren Bande bei 422 nm detektiert werden.

Wie Abbildung 4.8 verdeutlicht, beginnt die  $S_2$ -Thermolumineszenz und damit die Mobilität der Schwefelatome erst bei einer Temperatur von ca. 34 K in größerem Ausmaße. Bei tieferen Temperaturen sind nur wenige Signale erkennbar, die darauf hindeuten, daß sich entweder zwei sehr nahe beieinander befindliche Schwefelatome, die durch das Argongitter kaum getrennt sind, rekombinieren, oder daß Schwefelatome aus Fehlgitterstellen miteinander reagieren, deren Mobilität mit weniger Energie erreicht werden kann. Zwischen 34 K und 42 K steigt die Intensität der Emission kontinuierlich bis zum Maximum an, wobei jeweils an den Stellen, an denen die Temperaturerhöhung stattfand, ein Peak zu sehen ist. Auffallend ist, daß zwischen 40 K und 41 K mehrere solcher Peaks erkennbar sind, obwohl auch dort die Temperatur nur um 1 K erhöht wurde. Der Grund dafür ist, daß während der Temperaturregulierung kurzfristig höhere Temperaturen erreicht wurden. Die Tatsache, daß nur im Bereich von 40 K bis 41 K diese zusätzlichen Peaks auftreten, deutet darauf hin, daß eine Temperaturänderung in diesem Bereich eine besonders große Auswirkung auf die Mobilität der Schwefelatome besitzt.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Intensität der Emission zum Teil auch in der Thermolumineszenz des  $SO_2$ -Moleküls ihren Ursprung haben kann, da die  $S_2$ - und die  $SO_2$ -Thermolumineszenz sich in einem großen Wellenlängenbereich überdecken. Die  $SO_2$ -Bildung kann wegen der  $O_2$ -Verunreinigungen in der Matrix als Nebenreaktion nicht unterdrückt werden.

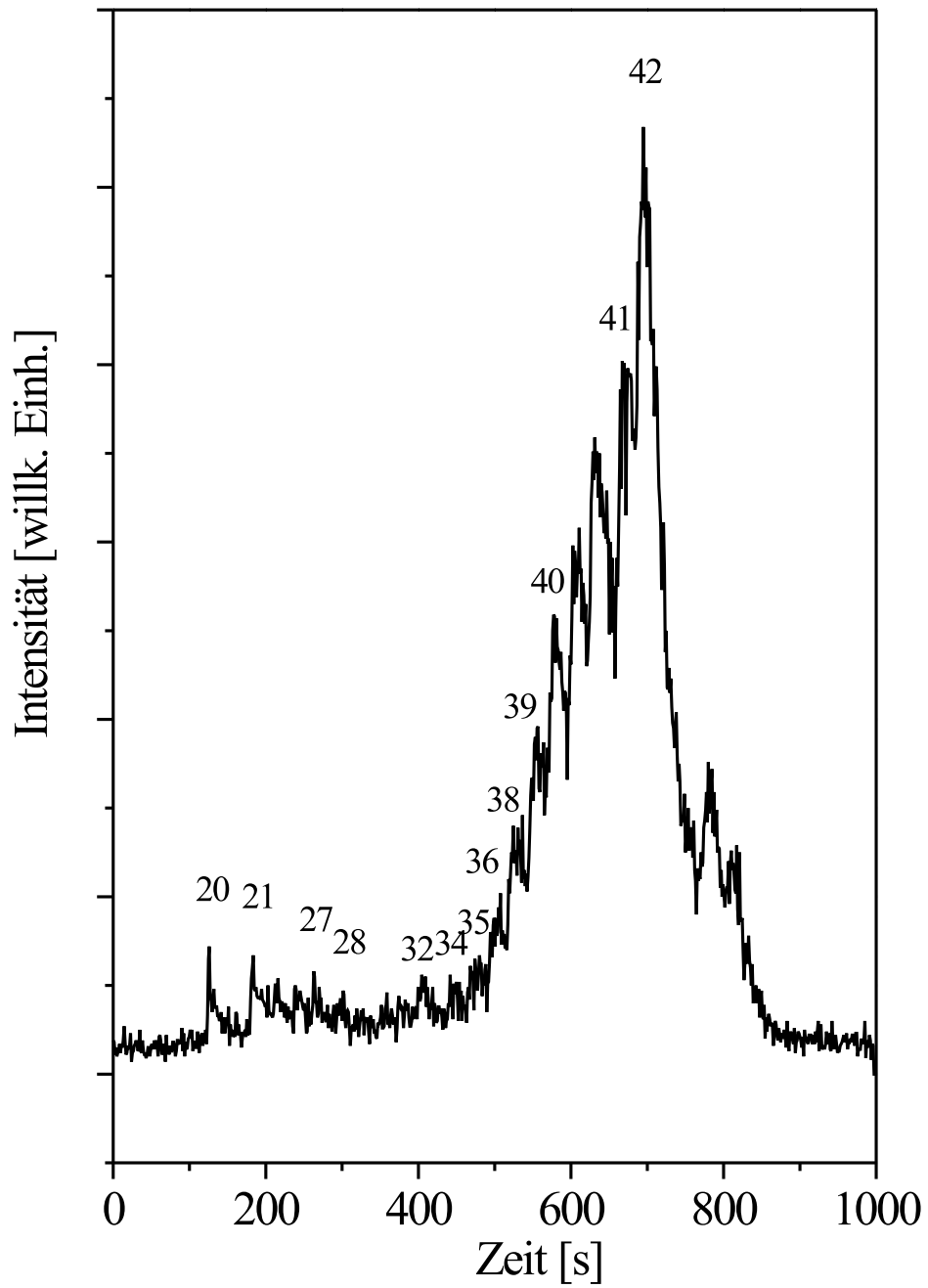


Abbildung 4.8: Temperaturabhängige  $S_2(B^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ –Thermolumineszenz bei 410 nm.

## 4.3 OCS–Experimente

In diesem Abschnitt, der die Vorexperimente zu den in Kapitel 5.3 behandelten Synchrotronexperimenten vorstellt, wird untersucht, wie effizient die hauptsächlich in CO und S resultierende OCS–Photolyse ist. Mittels der IR–Spektroskopie soll darüber hinaus geklärt werden, ob die Fragmente CO und S nach der Photolyse als  $\text{OC}\cdot\cdot\text{S}$ –Kontaktkomplexe vorliegen.

### 4.3.1 Photolyse

Wie Tabelle 4.9 und Abbildung 4.9 zeigen, besitzt das OCS–Molekül im Gegensatz zum  $\text{CS}_2$ –Molekül einen elektronisch angeregten Zustand, der sich im Bereich des Farbstofflasers befindet und sich zur Dissoziation des Moleküls eignet. Der  $^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ –Übergang bei 223,7 nm kann trotz des verbotenen Ursprungs und der daraus resultierenden geringen Oszillatorstärke durch die intensive Laserstrahlung induziert werden. Aus praktischen Gründen wurde die Photolyse allerdings nicht bei 223,7 nm, sondern bei 227 nm durchgeführt. Wie im weiteren Text deutlich wird, kann OCS auch unter diesen Bedingungen photolysiert werden.

Übergang	$\lambda$ [nm]	E [eV]	f
$^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$	152,7	8,12	0,38
$^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$	166,7	7,44	0,13
$^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$	223,7	5,54	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.9: Elektronische Anregungsenergien von OCS in der Gasphase (Valenzzustände) [35].

Die OCS–Anregung kann sowohl zur Fragmentation in CS und O, als auch zu CO und S führen. In Tabelle 4.10 sind verschiedene Dissoziationskanäle in Abhängigkeit von der Anregungsenergie aufgeführt. Die Energie des Laserlichts bei 227 nm (4,48 eV) genügt, um die Dissoziation zu  $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$  und  $\text{S}(^3\text{P})$  (3,09 eV) oder  $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$  und  $\text{S}(^1\text{D})$  (4,18 eV) auszulösen. Die Dissoziation zu  $\text{CS}(X^1\Sigma^+)$  und  $\text{O}(^3\text{P})$  wird bei dieser Wellenlänge noch nicht

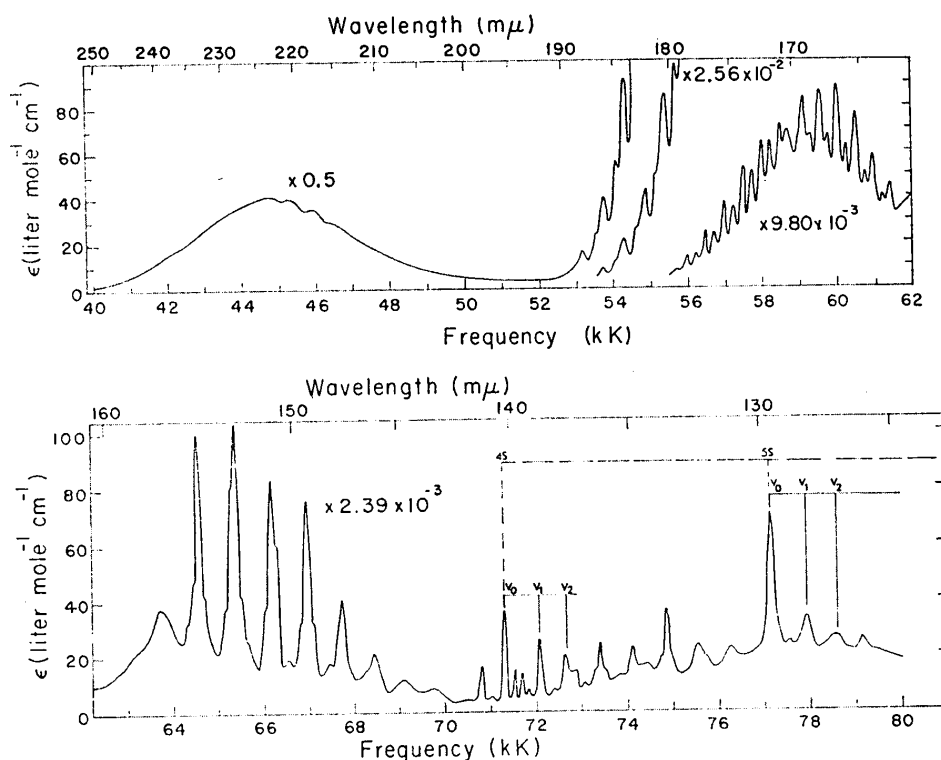


Abbildung 4.9: OCS-Gasphasenspektrum [35].

Photodissoziation	$\lambda$ [nm]	E [eV]
$\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$	401	3,09
$\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{D})$	297	4,18
$\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{S})$	215	5,78
$\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$	182	6,81
$\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(^1\text{D})$	141	8,79
$\text{CO}(\text{a}^3\Pi) + \text{S}(^3\text{P})$	136	9,11

Tabelle 4.10: Thermodynamische Schwellenwerte der OCS-Photodissoziation [34].

induziert, da die minimale Energie für eine Reaktion zu diesen Produkten 6,81 eV (182 nm) beträgt. Da die zur  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission führende OCS-Photolyse zu  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{S})$  erst bei 215 nm (5,78 eV) stattfindet, kann

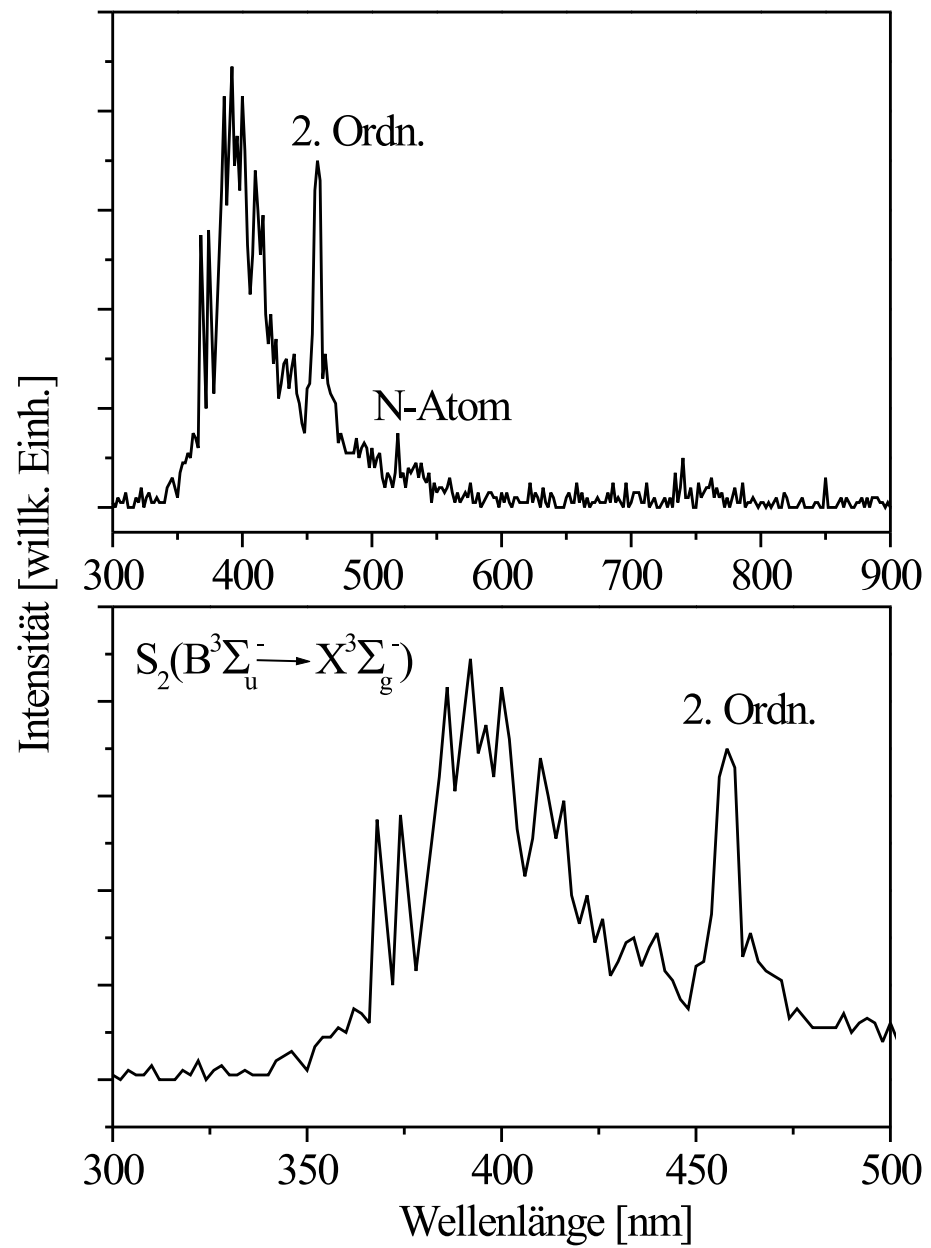


Abbildung 4.10: Oben: Emissionsspektrum nach der OCS-Photolyse, Laseranregung bei 227 nm. Unten: vergrößerter Bereich.

die fortschreitende Dissoziation nicht mittels Fluoreszenzspektroskopie schon während der Photolyse dokumentiert werden.

Wie das bei 227 nm-Anregung aufgenommene Spektrum bestätigt (Abbildung 4.10), ist bei dieser Anregungswellenlänge tatsächlich keine  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission zu detektieren. Die der S-Atomemission entsprechende  $O(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission bei 560 nm [15] wird ebenfalls nicht beobachtet. Erkennbar ist statt dessen eine Emission zwischen 300 und 500 nm, die ihren Ursprung wahrscheinlich im  $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ -Übergang hat. Bei 458 nm ist die 2. Ordnung des 227 nm-Lasersignals als scharfe Bande zu erkennen. Bei 522 nm ist der  $^4S \rightarrow ^2D$ -Übergang des Stickstoffatoms [68, 69], welches durch die Laserphotolyse der beim Abscheiden der Matrix eingebauten  $N_2$ -Verunreinigungen gebildet wird, zu beobachten.

### 4.3.2 Zuordnung der IR-Banden

In Abbildung 4.11 sind IR-Spektren der OCS-Matrix vor und nach der Photolyse gezeigt. In beiden Spektren dominiert die Bande der Carbonylschwingung ( $\nu_3$ ) von OCS bei  $2050,4 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande besteht im hochaufgelösten IR-Spektrum aus einem komplexen Bandensystem, das zusätzlich zum  $OC^{32}S$  den Schwefel-Isotopomeren des Carbonylsulfids  $OC^{33}S$  und  $OC^{34}S$  zugeordnet werden kann [70]. Die genaue Lage und Breite der Banden ist zum einen temperaturabhängig und wird andererseits durch die Einbaulage des OCS in die Argonmatrix bestimmt [70]. Weitere Banden, anhand derer OCS in dieser Arbeit identifiziert werden kann, sind in Tabelle 4.11 aufgeführt. Dazu zählen im wesentlichen die Schwingung der CS-Gruppe ( $\nu_1$ ), die zweifach entartete Deformationsschwingung ( $\nu_2$ ), sowie einige besonders intensive Kombinationsbanden. Die  $\nu_3$ -Schwingung zeigt beim Übergang von der Gasphase zur kondensierten Phase eine besonders große Verschiebung. So beträgt ihre Wellenzahl im Kristall mit  $2004 \text{ cm}^{-1}$  ungefähr  $60 \text{ cm}^{-1}$  weniger als in der Gasphase [71]. Im in Abbildung 4.11 gezeigten OCS-Spektrum kann diese Bande ebenfalls identifiziert werden, was darauf hindeutet, daß sich während der Abscheidung in der Matrix einige Bereiche von kristallinem OCS gebildet haben. Ein weiteres Indiz für die hohe Konzentration von OCS in der Matrix ist, daß die Bande der  $\nu_3$ -Schwingung sehr breit ist und in

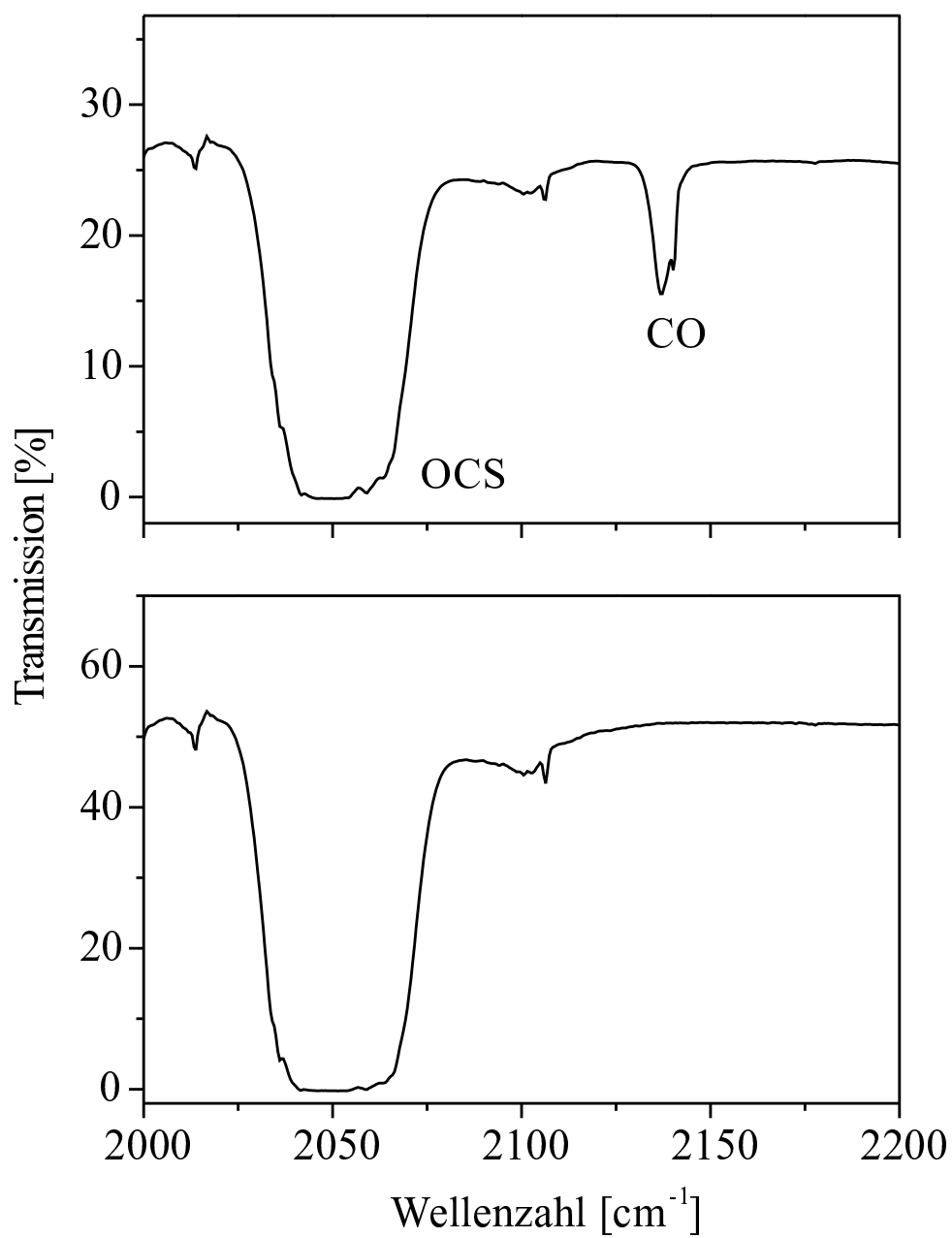


Abbildung 4.11: IR-Spektren einer OCS/Ar-Matrix. Unten: vor der Photolyse. Oben: nach der Laserphotolyse mit 227,5 nm.



Bande	Gas <sup>a</sup>	Ar <sup>b</sup>	Ar <sup>c</sup>
$\nu_1$	859,0		858,6 (50)
$\nu_2$	520,4		520,2 (40)
$\nu_3$	2062,2	2049,69	2050,4 (100)
$2\nu_2$			1047,6 (20)
$\nu_3-(\nu_2+\nu_1)$			667,7 (50)

*Tabelle 4.11:* Infrarotfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von gasförmigem und matrixisoliertem OCS. <sup>a</sup> Lit. [71]. <sup>b</sup> Ar-Matrix, Wert für  $\text{OC}^{32}\text{S}$  [72]. In Lit. [73] wird der Wert für Ar/OCS von einem der ursprünglichen Autoren allerdings mit  $2053,55 \text{ cm}^{-1}$  zitiert, dem Wert, der in Lit. [72] für die  $\text{N}_2$ -Matrix angegeben ist. <sup>c</sup> Diese Arbeit. Eine ausführliche Analyse der Infrarotbanden von kristallinem und matrixisoliertem OCS findet sich in Lit. [74].

ihrem Bereich vollständig absorbiert.

In dem Spektrum, welches nach der Laserbestrahlung aufgenommen wurde, ist zusätzlich zur unvermindert intensiven  $\text{OCS}(\nu_3)$ -Bande eine starke Bande bei  $2137,2 \text{ cm}^{-1}$ , sowie eine etwas weniger intensive Bande bei  $2140,1 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (Abbildung 4.12). ANDERSON und WINN fanden diese extrem scharfe CO-Bande ebenfalls nach OCS-Photolyse bei einem Wert von  $2141,02 \text{ cm}^{-1}$  [73]. Dieser Wert gilt für 12 K, bei höheren Temperaturen ist die Bande einige Zehntel reziproke Zentimeter rotverschoben und verbreitert. Den Autoren zufolge sind Lage und Struktur der Bande das Resultat der Störung durch das  $\text{S}(^3\text{P})$ -Atom in unmittelbarer Nachbarschaft zum CO-Molekül. Aufgrund der Lage und vor allem der Schmalbandigkeit der Bande bei  $2140,1 \text{ cm}^{-1}$ , wird diese in dieser Arbeit gefundene Bande ebenfalls der gestörten CO-Schwingung zugeordnet. Die Verschiebung der Bande gegenüber dem Literaturwert ist wie ausgeführt in erster Linie wohl Temperatureffekten zuzuschreiben.

Nicht unerwähnt bleiben darf aber, daß bei hohen Konzentrationen von CO/Ar von ca. 1/100 bei  $2140,0 \text{ cm}^{-1}$  auch der Peak des CO-Dimers [75] auftritt, der allerdings bei niedrigeren Konzentrationen und höheren Matrixtemperaturen verständlicherweise fehlt [73]. Obwohl die Konzentration der in

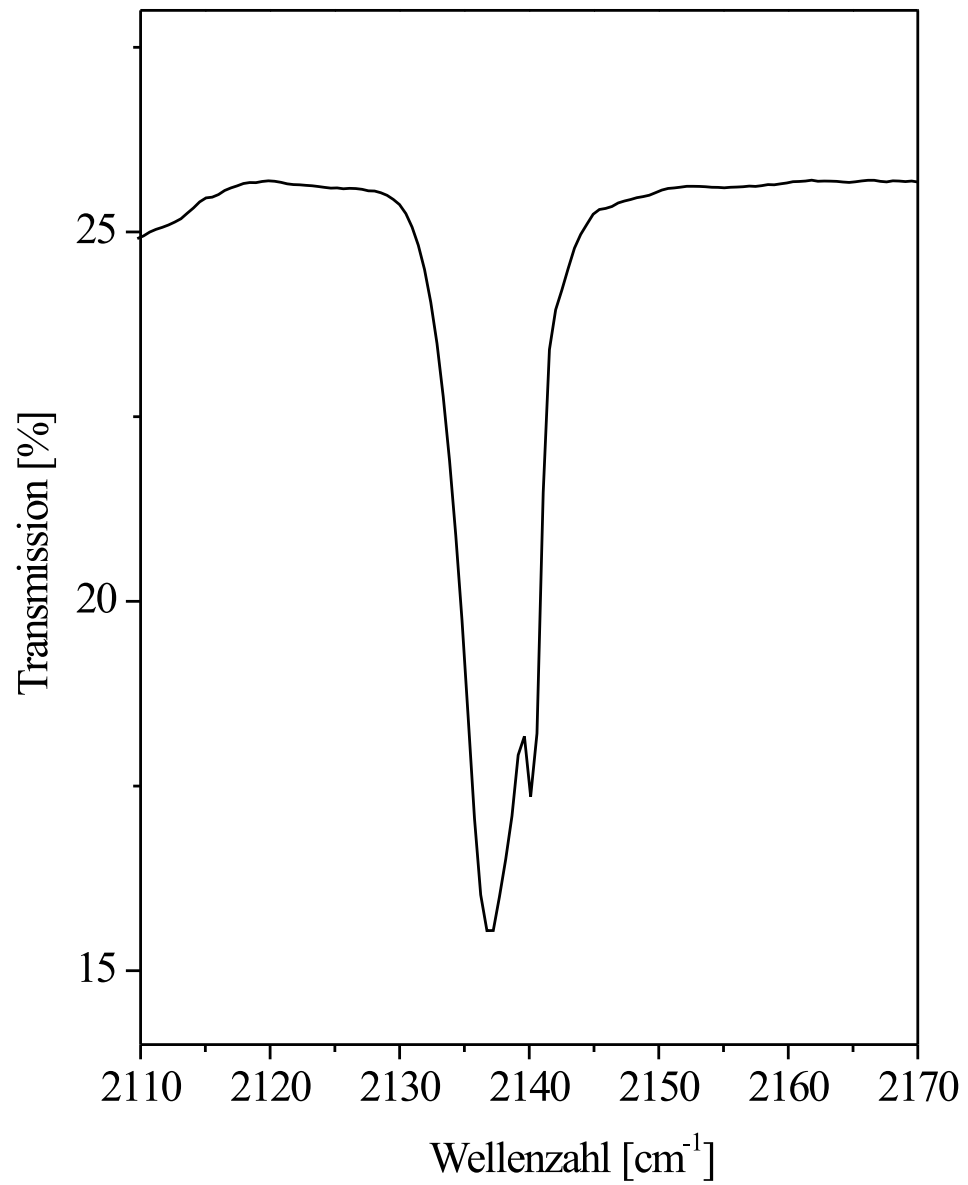


Abbildung 4.12: Detailliertes IR-Spektrum der CO-Bande nach der OCS-Photolyse.

dieser Arbeit gemessenen Matrix relativ hoch war, sollte nicht davon ausgegangen werden, daß sich  $(\text{CO})_2$ -Moleküle nach der Photolyse in einer solchen Konzentration bilden, daß sie eine derart starke Absorption erzeugen. Zudem tritt der  $(\text{CO})_2$ -Peak nur als Satellitenpeak des Hauptcharakteristikums, der Bande des *ungestörten* CO-Moleküls, die bei  $2138,4 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert ist und in den Spektren dieser Arbeit nicht gefunden werden konnte, auf. Mit letzter Sicherheit ist aber nicht auszuschließen, daß sich während der Photolyse zwei CO-Moleküle zu einem Dimer zusammenlagern und die Ursache des Peaks bei  $2140,1 \text{ cm}^{-1}$  sind.

Die Erklärung des spektroskopischen Merkmals bei  $2137,2 \text{ cm}^{-1}$ , der Hauptbande des in Abbildung 4.12 gezeigten Spektrums, ist komplizierter. Diese Bande wurde von ANDERSON und WINN nach der OCS-Photolyse nicht gefunden. Es konnte aber gezeigt werden, daß nicht nur das Schwefelatom, sondern auch andere Atome in unmittelbarer Nachbarschaft des CO-Moleküls eine empfindliche Beeinflussung der CO-Schwingung verursachen. So zeigt eine mit Xe dotierte CO/Ar-Matrix einen CO-Peak bei  $2137,18 \text{ cm}^{-1}$ , der rotverschoben vom charakteristischen CO/Ar-Peak ( $2138,45 \text{ cm}^{-1}$ ) der reinen CO-Matrix liegt [73]. Ein weiteres Merkmal der reinen CO/Ar-Matrix, eine schwächere Absorption bei  $2136,6 \text{ cm}^{-1}$ , die einer *cluster-site* zugeordnet wurde, kann wegen der Temperaturunabhängigkeit dieser Bande nicht als Erklärung des  $2137,2 \text{ cm}^{-1}$ -Signals dienen: da die Librationsabstände in dieser *site* zu mehr als  $50 \text{ cm}^{-1}$  berechnet wurden [73], in der Argonmatrix bei 30 K jedoch nur ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  an thermischer Energie zur Verfügung stehen, tritt eine Verschiebung dieser  $2136,6 \text{ cm}^{-1}$ -Bande nicht ein. Darüber hinaus gilt, daß dieses Charakteristikum nur zusammen mit der CO-Hauptbande bei  $2138,45 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde.

Die üblichen durch die Matrixabscheidung in den Kristall eingelagerten Verunreinigungen können ebenfalls nicht zur Identifizierung der Bande bei  $2137,2 \text{ cm}^{-1}$  herangezogen werden. Die Absorptionsbanden für Anlagerungskomplexe zwischen möglichen Verunreinigungsmolekülen und CO wurden bei folgenden Wellenzahlen gefunden:  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{CO}$  ( $2148 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{N}_2 \cdots \text{CO}$  ( $2136 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{CO}_2 \cdots \text{CO}$  ( $2145 \text{ cm}^{-1}$ ) [76]. Die Bandenlagen dieser Komplexe zeigen im Gegensatz zur Bande des nicht komplexierten CO keine Temperaturabhängigkeit. Die wahrscheinlichste Erklärung ist daher, das die Ver-

schiebung aus der Störung eines CO-Moleküls durch ein benachbartes OCS-Molekül resultiert. Die Tatsache, daß diese Bande von ANDERSON und WINN nicht beobachtet wurden ist mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß die Matrizen dieser Autoren deutlich weniger konzentriert waren (OCS/Ar ca. 1/4200).

### Energietransfer von CO auf S

Der Energietransfer von CO auf das S-Atom kann mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht untersucht werden, da sich die Zustände von CO energetisch oberhalb des kurzwelligen Limits des Lasers (220 nm) befinden (Tabelle 4.12).

Übergang			$\lambda$ [nm]	E [eV]
$a^3\Pi$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	206	6,01
$a'^3\Sigma^+$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	180	6,86
$d^3\Delta$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	165	7,52
$e^3\Sigma^-$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	155	8,02
$A^1\Pi$	$\leftarrow$	$X^1\Sigma^+$	154	8,03

Tabelle 4.12: Elektronische Anregungsenergien von CO in der Gasphase [77].

### Thermolumineszenz nach OCS-Photolyse

Wie bei der Photolyse des CS<sub>2</sub>-Moleküls entstehen bei der OCS-Photolyse S-Atome, die beim Tempern der Matrizen mobil werden, zum S<sub>2</sub>-Molekül kombinieren und eine breitbandige Lumineszenz zeigen. FOURNIER et al. berichteten zuerst von dieser Emission in der Matrix und ordneten sie dem  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ -Übergang zu [36]. Das Bandensystem dieser Thermolumineszenz besitzt eine sehr ähnliche Gestalt wie die entsprechende scharfbandige Fluoreszenz des S<sub>2</sub>-Moleküls, von der BREWER und BRABSON [78] zuvor berichteten und die zunächst ebenfalls als  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ -Übergang identifiziert wurde. Die Zuordnung der Thermolumineszenz zum  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ -Übergang wurde später angezweifelt, da die S(<sup>3</sup>P)-Atome zur Bildung von

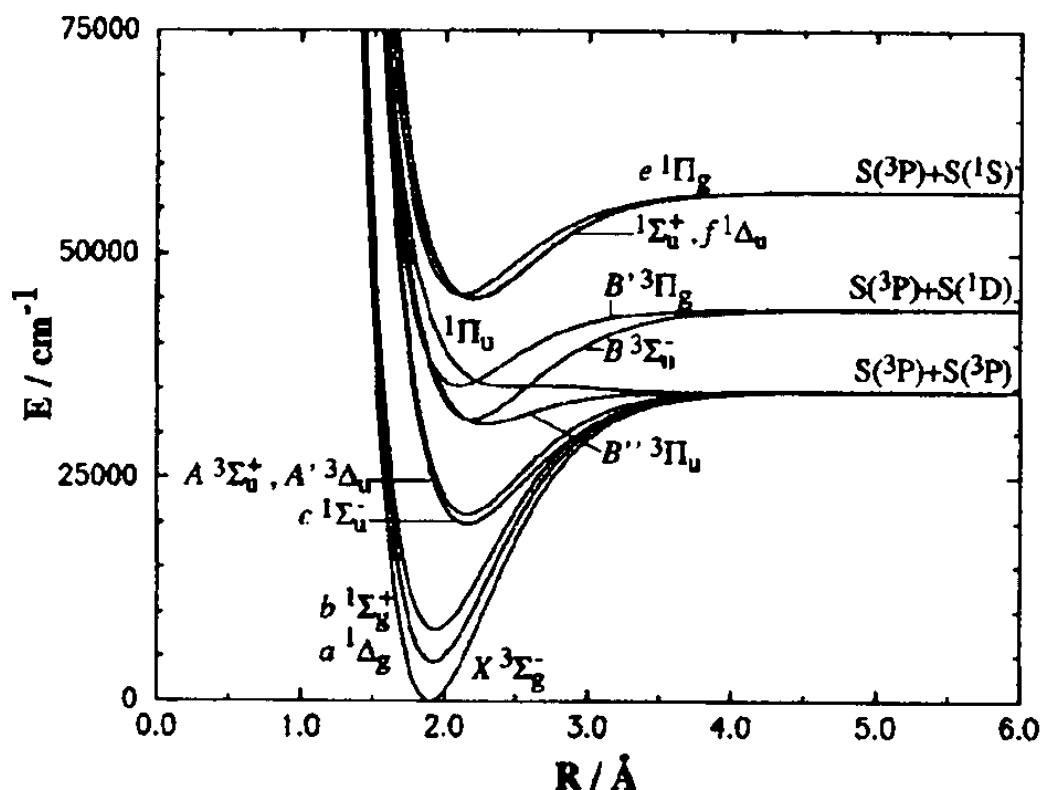


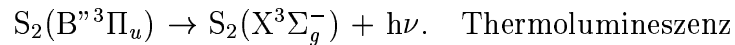
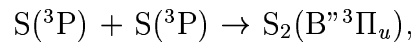
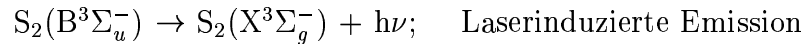
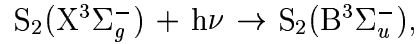
Abbildung 4.13: Potentialkurven der gebundenen elektronischen Zustände von  $S_2$ , die aus den atomaren Zuständen  $^3P$ ,  $^1D$  und  $^1S$  resultieren [79].

$S_2$  im  $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand gemäß  $S(^3P) + S(^3P) \rightarrow S_2(B^3\Sigma_u^-)$  reagieren sollten; im Energiebereich der Thermolumineszenz korrelieren die  $S(^3P)$ -Atome aber nicht mit einem  $\Sigma$ -Zustand, sondern mit einem  $\Pi$ -Zustand ( $B''^3\Pi_u$ ) (Abbildung 4.13).

Zunächst wurde in Betracht gezogen, daß eine Rekombination der Schwefelatome in den  $B''^3\Pi_u$ -Zustand nebst anschließender Relaxation in den  $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand als Erklärung für die Thermolumineszenz aus dem  $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand dienen kann. Im Fall des Schwefeldimers wurde der  $B''^3\Pi_u$ -Zustand aber nicht höherenergetisch, sondern  $524\text{ cm}^{-1}$  unterhalb des  $B^3\Sigma_u^-$ -Zustands gefunden [80], womit obiger Ansatz verworfen werden mußte.

Die laserinduzierte Emission und die Thermolumineszenz des  $S_2$ -Moleküls in der Matrix sowie deren Ursprungszustände waren im folgenden Gegen-

stand weiterer Untersuchungen, wobei die laserinduzierte Fluoreszenz von BONDYBEY et al. dem  $B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ -Übergang neu zugeordnet wurde [81, 82]. Die Autoren argumentierten, daß das  $S_2$ -Molekül aus dem  $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand prädissoziiert, in den  $B''^3\Pi_u$ -Zustand rekombiniert und anschließend durch Emission aus diesem Zustand in den Grundzustand übergeht. CI-Rechnungen zufolge, die mit Ein- und Zweifachanregungen in den Valenzorbitalen durchgeführt wurden, besitzt der  $B''^3\Pi_u$ -Zustand im  $S_2$ -Molekül im Gegensatz zum entsprechenden Zustand im  $O_2$ -Molekül gebundenen Charakter, so daß eine Population mit anschließender Emission möglich ist [83]. Da der  $B''^3\Pi_u$ -Zustand nur wenige hundert Wellenzahlen unterhalb des  $B^3\Sigma_u^-$ -Zustands liegt, tritt eine Störung des  $B^3\Sigma_u^-$ -Zustands durch den  $B''^3\Pi_u$ -Zustand ein. HAMAGUCHI et al. konnten später erstmals beide  $S_2$ -Emissionsserien nach einer Laseranregung beobachten und ordneten die von BREWER und BRABSON beobachtete laserinduzierte Emission wieder dem  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ -Übergang, die Thermolumineszenz dagegen dem  $B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ -Übergang zu [80]. Die photochemischen Prozesse, die nach HAMAGUCHI et al. zu den verschiedenen Emissionen führen, können folgendermaßen schematisch gezeigt werden:



Da bei den  $S_2$ -Thermolumineszenzexperimenten in Kapitel 4.2 festgestellt wurde, daß die Emissionen über einen Zeitraum im Bereich von mehreren zehn Sekunden noch zu beobachten war, wurde das Spektrum im Bereich von 350 bis 500 nm detektiert, während die Matrix langsam getempert wurde. Die Banden in Abbildung 4.14 a wurden in einem Temperaturbereich von 16 K

bis 30 K aufgenommen und sind daher noch mit der Temperatur gefaltet. Dies bedeutet, daß die relativen Intensitäten nur bedingt miteinander verglichen werden können.

Übergang $v''-v'$	$\lambda$ [nm] <sup>a</sup>	$\lambda$ [nm] <sup>b</sup>
0-9	397	397,1
0-10	410	408,1
0-11	420	419,4
0-12	431	431,3
0-13	442	443,7
0-14	454	456,8

*Tabelle 4.13:* Thermolumineszenzbanden des  $S_2(B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ -Übergangs nach OCS-Photolyse. <sup>a</sup> Diese Arbeit. <sup>b</sup> Lit. [36], die Literaturwerte sind für die  $S_2$ -Thermolumineszenz nach der  $CS_2$ -Photolyse angegeben.

Die Banden von 397 bis 454 nm können der  $B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ -Thermolumineszenz des  $S_2$ -Moleküls zugeordnet werden, wie Tabelle 4.13 entnommen werden kann. Kurzwellig zu dieser Emission sind drei Banden bei 368, 376 und 387 nm beobachtbar. Ähnliche Banden bei 368 nm und 387 nm wurden von FOURNIER et al. bei Erwärmung einer Matrix nach  $CS_2$ -Photolyse gefunden und der  $CS(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Thermolumineszenz zugeordnet [36]. CS wird dabei durch Rekombination von  $C(^3P)$  und  $S(^3P)$  im  $a^3\Pi$ -Zustand gebildet. Im Fall von OCS wurden diese Banden nicht detektiert, obwohl die Laserenergie theoretisch zur Bildung der Fragmente C und S nebst anschließender Rekombination ausreicht. Die drei kurzwelligen Banden in Abbildung 4.14 a werden daher ebenfalls der  $S_2(B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ -Emission zugeordnet. Die höhere Intensität der Bande bei 376 nm kann auch durch die Zuordnung zu einer Progressionsbande des HERZBERG-Bandensystems  $A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  des  $O_2$ -Moleküls (Abbildung 4.14 e und f) erklärt werden [40]. Wie im Falle von  $S_2$  rekombinieren die durch die Laserphotolyse des als Verunreinigung enthaltenen  $O_2$ -Moleküls vorhandenen Sauerstoffatome beim Erwärmen der Matrix, wobei die charakteristische Thermolumineszenz auftritt.

Darüber hinaus muß an dieser Stelle noch auf  $SO_2$ -Thermolumineszenz

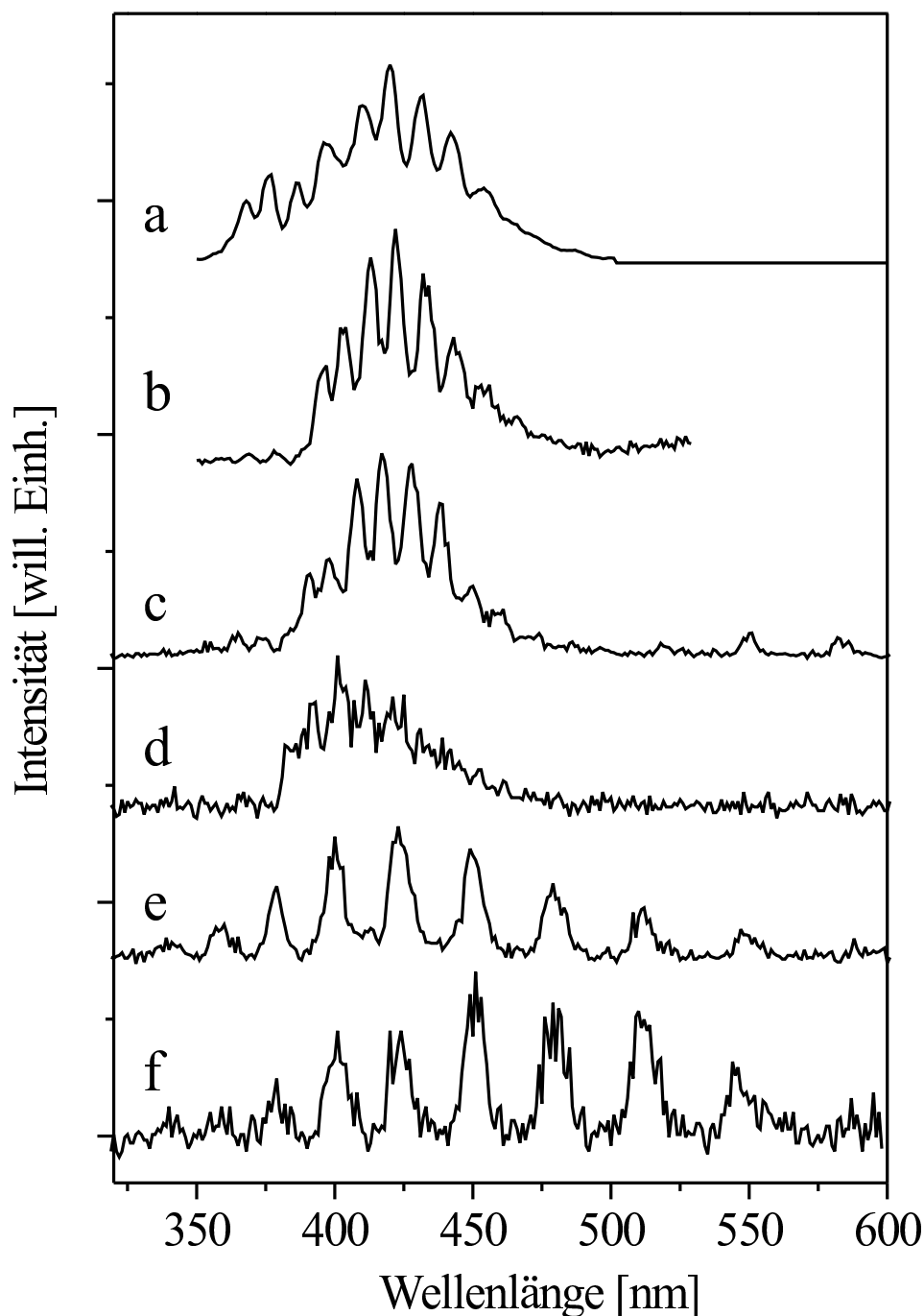


Abbildung 4.14: Thermolumineszenzspektren. <sup>a</sup> Nach der OCS-Laserphotolyse. Erwärmung der Matrix von 16 bis 30 K,  $S_2(B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ . <sup>b</sup> Nach der OCS-Laserphotolyse,  $S_2(B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  bei 33 K. <sup>c</sup> Nach der OCS-Synchrotronphotolyse,  $S_2(B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  bei 27,5 K. <sup>d</sup> Nach der  $SO_2$  - Synchrotronphotolyse mit polychromatischem Licht,  $SO_2(\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1)$  bei 25 K. <sup>e</sup> Nach der  $SO_2$ -Synchrotronphotolyse mit monochromatischem Licht,  $O_2(A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  bei 25 K. <sup>f</sup> Nach  $O_2$  -Synchrotronphotolyse,  $O_2(A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  bei 26 K [17].



eingegangen werden, die auftritt, wenn Schwefelatome mit Sauerstoffatomen bzw. -molekülen in der Matrix bei der Erwärmung reagieren (Abbildung 4.14 d). Diese Emission ist beispielsweise bei Erwärmung einer Argonmatrix nach  $\text{H}_2\text{S}$ -Photolyse wesentlich intensiver als die  $\text{S}_2$ -Emission, weshalb schon kleine Verunreinigungen von Sauerstoff zu einer gut detektierbaren  $\text{SO}_2$ -Thermolumineszenz führen. Folgende Prozesse müssen für die Bildung des  $\text{SO}_2$ -Moleküls in Betracht gezogen werden [43].



Die  $\text{S}_2(\text{B}^3\Pi_u \rightarrow \text{X}^3\Sigma_g^-)$ -Emission und die  $\text{SO}_2(\tilde{a}^3\text{B}_1 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$ -Emission können leicht miteinander verwechselt werden, da die Bandensysteme beider Moleküle im selben Wellenlängenbereich zusammenfallen und der geringe Unterschied der intensivsten Bandenmaxima beider Emissionen aufgrund der Breite der Banden bei ungenügender Auflösung (die bei der Messung der nur während eines relativ kurzen Zeitraums zu detektierenden Thermolumineszenz häufig in Kauf genommen werden muß) kein eindeutiges Unterscheidungskriterium liefert.

KHRIACHTCHEV et al. untersuchten die von SMARDZEWSKI [84] gefundene Abhängigkeit der Thermolumineszenz des  $\text{S}_2$ - und des  $\text{SO}_2$ -Moleküls von der Erwärmungstemperatur [43] nach der Photolyse dieser Moleküle in der Argonmatrix und zeigten, daß die  $\text{S}_2$ -Emission bis zu einer Temperatur von 20 K ungestört sichtbar ist, während bei 25 K die reine  $\text{SO}_2$ -Thermolumineszenz dominiert. Erklärt wird dieses Phänomen über die unterschiedliche temperaturabhängige Mobilität der Atome in der Matrix. Erst ab 30 K, wenn die  $\text{SO}_2$ -Emission abgeklungen ist und Schwefelatome aus ursprünglich weiter entfernten Gitterplätzen miteinander reagieren können, tritt die  $\text{S}_2$ -Emission, allerdings sehr viel schwächer, wieder zu Tage. Daher

ist nicht auszuschließen, daß in Abbildung 4.14 a ein Teil der Emission der aus  $\text{SO}_2$ -Thermolumineszenz stammt.

# Kapitel 5

## Synchrotronexperimente

### 5.1 Einleitung

Wie in Kapitel 4 deutlich wurde, konnte der Energietransfer von CS auf S nach der CS-Anregung bei 257 nm nur schwach detektiert werden. Eine Aussage darüber, ob weitere CS-Zustände existieren, nach deren Anregung der Transfer mit größerer Effizienz ablaufen kann, ist ohne die Verfügbarkeit einer durchstimmbaren Strahlungsquelle im VUV/UV-Bereich, wie sie das Synchrotron BESSY I darstellt, schlecht möglich, da die Zustände kleiner Moleküle in der Regel in diesem Bereich lokalisiert sind. Der Vorteil der Messungen am Synchrotron besteht aber nicht nur darin, daß selektiv zur Aufnahme von Emissionsspektren in bestimmte Zustände eingestrahlt werden kann, sondern daß zusätzlich Anregungsspektren aufgenommen werden können, die eine wertvolle Information darüber geben, welche Spezies in welchen elektronisch angeregten Zuständen für eine bestimmte Emission verantwortlich sind. Erst die Hinweise aus Emissions- und Anregungsspektren zusammen geben Aufschluß darüber, welche Zustände an einem Energietransfer beteiligt sind, und welchen Mechanismus (resonant oder nichtresonant) er befolgt. In diesem Kapitel werden die Energietransferprozesse nach der Photolyse von CS<sub>2</sub>, OCS sowie SO<sub>2</sub> und OCS/N<sub>2</sub>O in Ar untersucht.

## 5.2 CS<sub>2</sub>–Experimente

### 5.2.1 Photolyse von CS<sub>2</sub>

Da CS<sub>2</sub> in der Argonmatrix keine Emission zeigt, wird die Photolyse des Moleküls in Absorption anhand des CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)-Übergangs verfolgt (Abbildung 5.1). Der Vergleich der beiden Spektren dokumentiert, daß CS<sub>2</sub> mit polychromatischer Synchrotronstrahlung zu ungefähr zwei Drittel photolytisiert wurde. In der Regel erfolgte die CS<sub>2</sub>-Photolyse allerdings während der Aufnahme von Anregungsspektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 100 nm mit monochromatischem Licht. Der CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)-Übergang zeigt eine ausgeprägte vibronische Progression mit mehr als 15 Banden, die aus der Anregung der symmetrischen Streckschwingung ν<sub>1</sub>(σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) resultiert [35, 85].

Tabelle 5.1 listet die Bandenmaxima und deren Abstände des CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)-Absorptionsübergangs auf. Die Unregelmäßigkeit der Abstände zwischen den Banden resultiert aus der Schrittweite bei der Spektrenaufnahme (0,2 nm pro Punkt). In detaillierten Gasphasenuntersuchungen fanden PRICE und SIMPSON, daß das Spektrum noch komplizierterer Natur ist, da bei dem Übergang mehr als eine Schwingungsfrequenz im <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustand angeregt wird [35]. Unter hochauflösenden Bedingungen wird darüber hinaus noch eine Aufspaltung der vibronischen Banden, deren Abstand in der Gasphase im Mittel 410 cm<sup>-1</sup> beträgt, in mehrere Einzelbanden beobachtet [86].

Der Grundzustand (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) des der Punktgruppe D<sub>∞h</sub> zugehörigen CS<sub>2</sub>-Moleküls ist linear. Die Anregung mit 197 nm überführt das Molekül in den <sup>1</sup>B<sub>2</sub>-Zustand, der eine gewinkelte Geometrie von C<sub>2v</sub>-Symmetrie aufweist. Dieser Zustand korreliert im Fall des linearen Moleküls mit dem <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustand, weshalb die Anregung in der ausführlichen Notation mit <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> (<sup>1</sup>B<sub>2</sub>) ← X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> bezeichnet wird. Im folgenden Text wird der Übersichtlichkeit halber die früher übliche Schreibweise <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> beibehalten.

Nach der Anregung in den prädissoziativen <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustand kann das CS<sub>2</sub>-Molekül entweder über die Kreuzung mit der <sup>1</sup>Π-Potentialfläche zu CS(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) + S(<sup>1</sup>D), oder alternativ über die Spin-Bahn-Kopplung mit dem <sup>3</sup>Π-Zustand zu CS(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) + S(<sup>3</sup>P) dissoziieren (Abbildung 5.2) [87]. Im <sup>1</sup>S-Zustand wird Schwefel nicht gebildet, da die Energie für eine Fragmentierung zu CS(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)

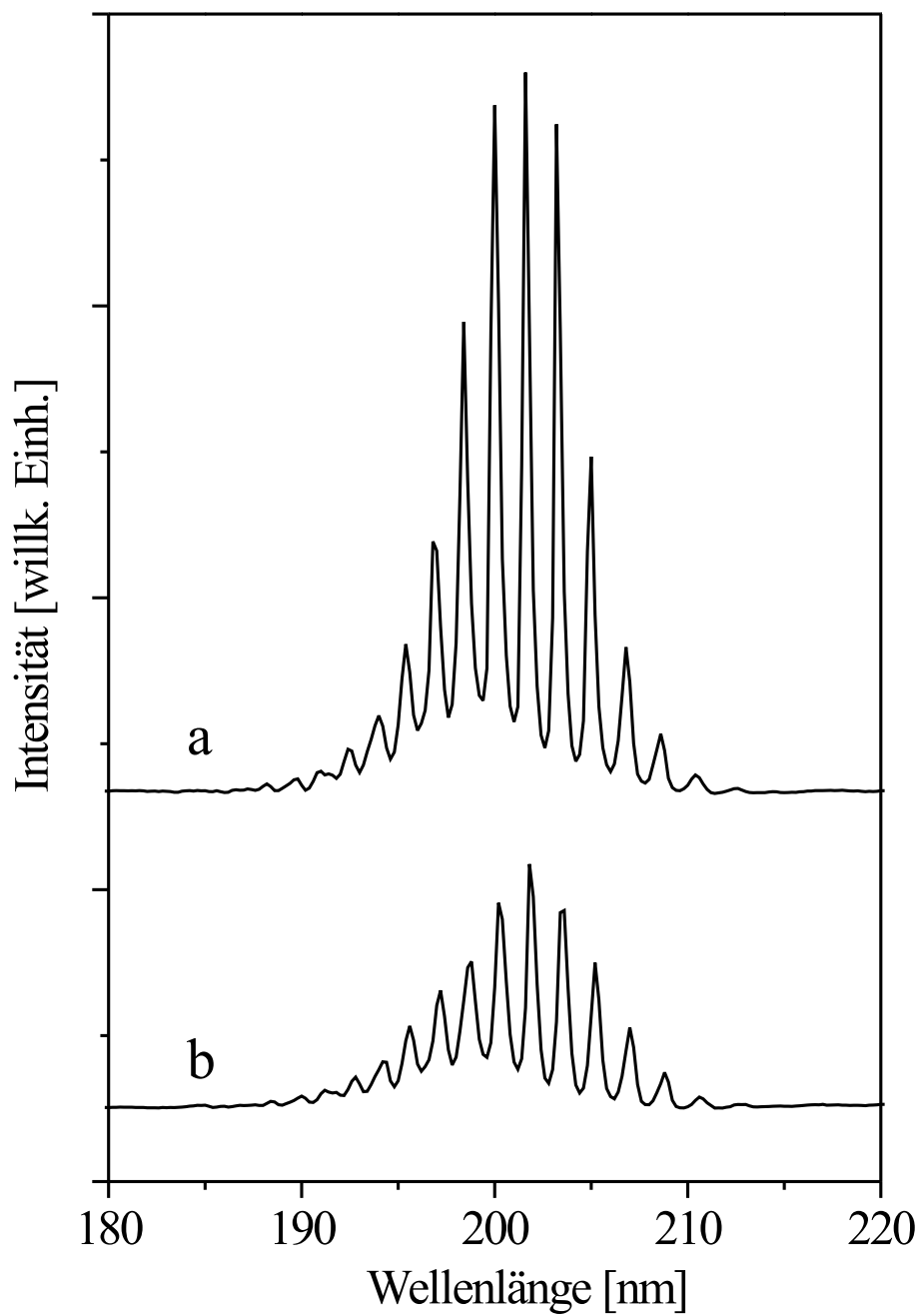


Abbildung 5.1: Absorptionsspektren des CS<sub>2</sub>( $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ )-Übergangs in der Ar-Matrix. <sup>a</sup> Vor der Photolyse. <sup>b</sup> Nach der Photolyse mit polychromatischem Synchrotronlicht.

Bande	$\lambda$ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	186,6	53590	
2	188,2	53134	456
3	189,8	52687	447
4	191,0	52356	331
5	192,6	51921	435
6	194,0	51546	375
7	195,4	51177	369
8	196,8	50813	364
9	198,4	50403	410
10	200,0	50000	403
11	201,6	49603	397
12	203,2	49212	391
13	205,0	48780	432
14	206,8	48355	425
15	208,6	47938	417
16	210,4	47528	410
17	212,6	47036	492

Tabelle 5.1: Maxima und Abstände der  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+ \leftarrow \text{X}^1\Sigma_g^+)$ -Banden in der Ar-Matrix.

+  $\text{S}(^1\text{S})$  (172 nm) oder  $\text{CS}(\text{a}^3\Pi) + \text{S}(^1\text{S})$  nicht ausreicht. Aus diesem Grund ist bei der Anregung mit 197 nm keine  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission detektierbar.

Die Dynamik der  $\text{CS}_2$ -Photolyse war in den letzten Jahren in der Gasphase Gegenstand intensiver Untersuchungen. WALLER und HEPBURN konnten die  $\text{S}(^3\text{P})/\text{S}(^1\text{D})$ -Verzweigungsrate nach einer Anregung mit 193 nm in  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$  zu 2,8:1 bestimmen [88]. Die überschüssige Energie nach der Dissoziation verteilt sich auf die Schwingungszustände des CS-Moleküls. MANK et al. führten weitergehende Untersuchungen der Verzweigungsrate in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge durch [89]. Nach FARMANARA et al. ist die Lebensdauer des  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustandes von der Anregungswellenlänge abhängig und beträgt 200–600 fs [90].

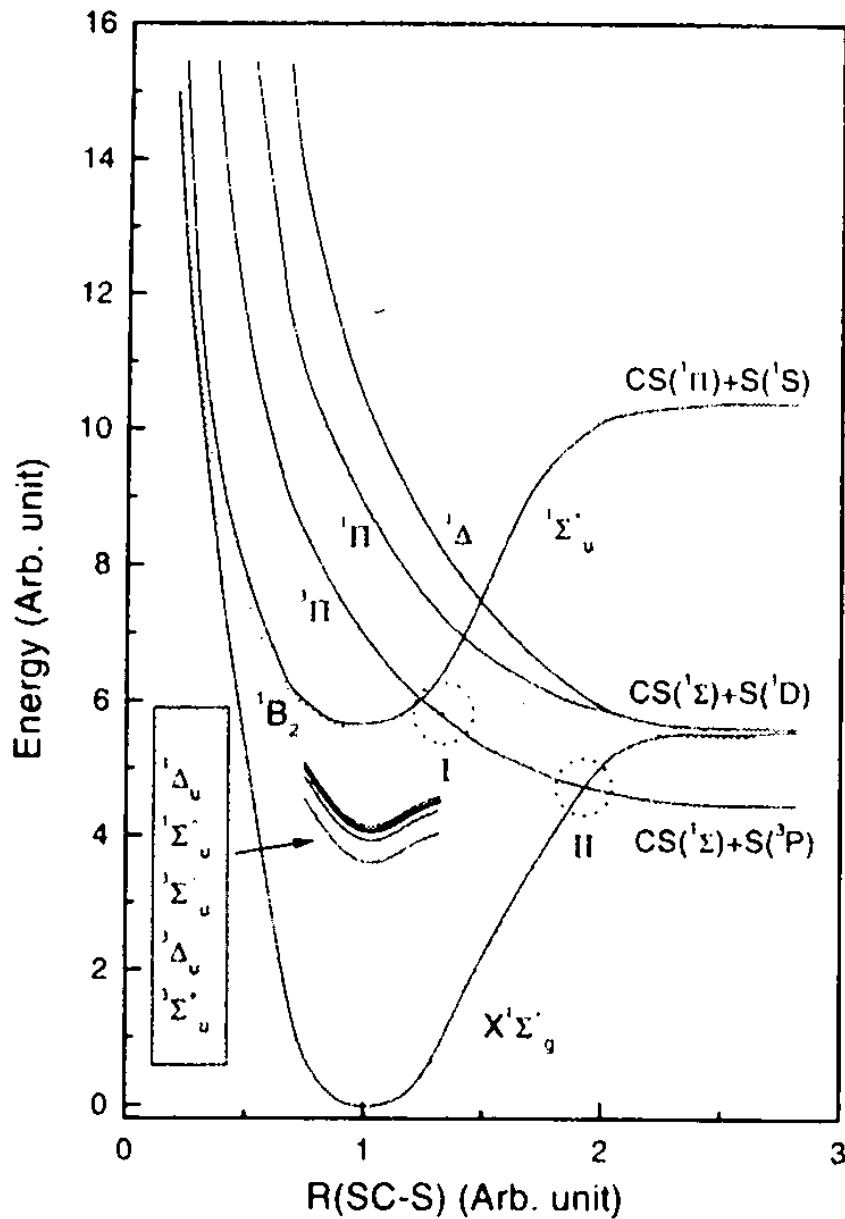


Abbildung 5.2: Schema der CS<sub>2</sub>-Potentialkurven für die Dissoziation in der Gasphase [87].

### Nachweis der Photolyseprodukte CS und S

Der Nachweis der Fragmentierungsprodukte CS und S erfolgt über das Bandenwachstum in den Anregungs- und Emissionsspektren während der Photo-

lyse. CS wird durch Anregungsspektren bei Beobachtung des 0-0-Übergangs der  $\text{CS}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission detektiert. Abbildung 5.3 zeigt dieses Anregungsspektrum, wobei die Spektren von unten nach oben mit zunehmender Photolysedauer aufgenommen wurden. Die Banden seien vom kurzwelligen zum langwelligen Bereich erläutert. Bei 105 nm ist die schmale Bande der Argonexcitonen lokalisiert [91]. Die Intensität dieser Bande bleibt während des Photolyseprozesses unverändert und kann damit als Kalibrierungssignal verwendet werden. Bei 133,0 nm und 143,0 nm zeigen sich zwei sehr schmale Banden, deren Intensität im Laufe der Photolyse stark zunimmt. Die Gestalt der Banden deutet auf Zustände mit ausgeprägtem RYDBERG-Charakter hin, die im Gegensatz zu den Banden von Valenzzuständen nur eine geringe Halbwertsbreite aufweisen. Beide Banden werden aufgrund ihrer Gasphasenwerte zugeordnet. Die Bande bei 143,0 nm wird dem  $\text{C}^1\Sigma^+$ -Zustand (Gasphase: 140,2 nm) und die Bande bei 133,0 nm dem  $\text{E}^1\Pi$ -Zustand (Gasphase: 138,9 nm) [92] zugeordnet. Bei 158,5 nm ist die Bande des  $\text{B}^1\Sigma^+$ -Zustands von CS lokalisiert, die in der Gasphase bei 154,1 nm beobachtet wird.

Vier weitere wesentlich weniger intensive Banden sind bei 122,5 nm, 127,0 nm, 138,0 nm, und 147,0 nm lokalisiert. Im Verlauf der Photolyse ändert sich das Intensitätsverhältnis dieser schwächeren Banden zu den starken Banden des  $\text{C}^1\Sigma^+$ - und  $\text{E}^1\Pi$ -Zustands, so daß eine Zuordnung zum CS-Molekül nicht eindeutig erfolgen kann. Wahrscheinlich müssen diese Banden einer Verunreinigung zugeordnet werden. Bei 162,0 nm schließlich ist eine schmale Bande erkennbar, die sich erst nach längerer Photolysedauer herauskristallisiert. Diese Bande wird dem Schwefelatomübergang  $3s^23p^34s\ ^3S \leftarrow 3s^23p^4\ ^3P$  zugeordnet, der in der Gasphase bei 180 nm lokalisiert ist [51]. Die Tatsache, daß diese Anregungsbande des Schwefels bei Detektion der  $\text{CS}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission beobachtet werden kann, gibt einen ersten Hinweis auf einen Energietransfer vom S-Atom auf das CS-Molekül. Der genaue Mechanismus wird aber erst im weiteren Verlauf des Kapitels betrachtet.

Im längerwelligen Bereich des Spektrum sind die vibronischen Banden des  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergangs bei 259,5 nm (0-0), 252,5 nm (0-1) und 245,5 nm (0-2) lokalisiert (Abbildung 5.3) [36]. Da die Banden in dieser Arbeit nur schwach zu detektieren waren, sind sie fünffach vergrößert dargestellt. Wie bei den kurzwelligen Banden nimmt die Intensität mit fortschreitender



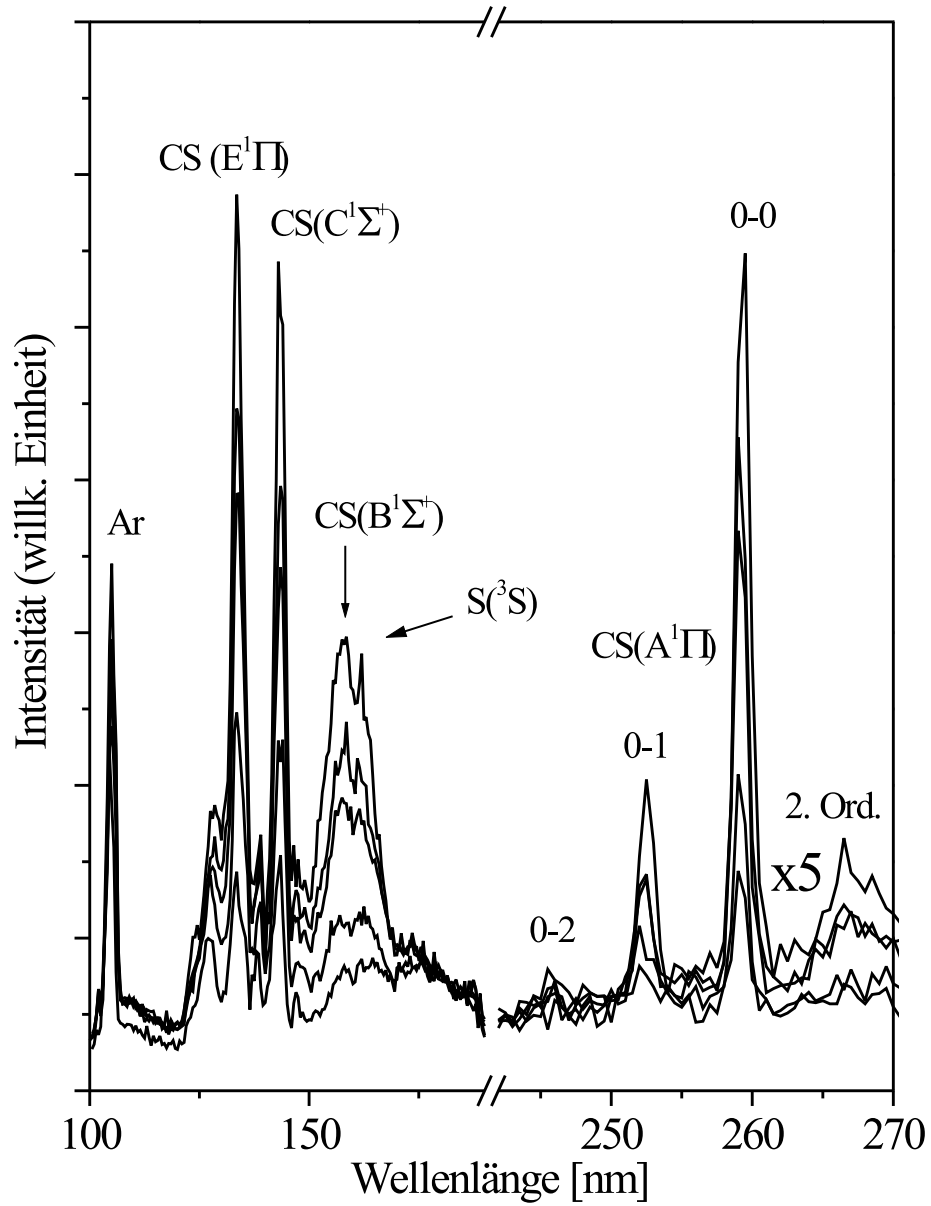


Abbildung 5.3: Anregungsspektren bei Beobachtung des 0-0-Übergangs der CS( $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ )-Emission bei 365,5 nm.

Photolyse erheblich zu.

Der  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi)$ -Zustand wechselwirkt stark mit einer Mannigfaltigkeit von Triplettzuständen, die aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung eine größere Störung als im entsprechenden  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Zustand hervorruft [93]. In der Gasphase besteht das vibronische Emissionsspektrum des  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergangs deshalb aus mehr als 30 Banden im Wellenlängenbereich von 210 nm bis 330 nm [94]. In dieser Arbeit wurde in Matrixumgebung keine solche Bandenvielfalt beobachtet. Die Lage der Emissionsbanden dieses Systems, die Übergangswahrscheinlichkeiten in der Gasphase und die Lebensdauer, die ca. 200 ns beträgt, wurden von MAHON et al. ausführlich untersucht [95]. Zu bemerken ist noch, daß die Bande bei 266,5 nm in Abbildung 5.3 als Signal der 2. Ordnung der 133 nm-Bande des  $\text{E}^1\Pi$ -Zustands identifiziert wird.

Abbildung 5.4 zeigt die Potentialkurven der unteren CS-Zustände. Erkennbar sind die Zustände  $\text{X}^1\Sigma^+$  und  $\text{A}^1\Pi$ , und  $\text{a}^3\Pi$ , sowie die weiteren von BERGEMANN und COSSART sehr intensiv untersuchten Triplettzustände  $\text{a}^3\Sigma^+$ ,  $\text{d}^3\Delta$  und  $\text{e}^3\Sigma^-$  [45].

### Emissionsspektren nach CS-Anregung

In Abbildung 5.5 sind Emissionsspektren gezeigt, die bei der Anregung in den  $\text{CS}(\text{C}^1\Sigma^+)$ -Zustand mit 143,5 nm (oben) und den  $\text{CS}(\text{E}^1\Pi)$ -Zustand mit 133,0 nm (unten) aufgenommen wurden. Die Spektren sind mit zunehmender Photolysedauer von unten nach oben aufgetragen. Bei der Anregung in den  $\text{CS}(\text{C}^1\Sigma^+)$ -Zustand ist die Intensitätszunahme des Emissionsbandensystems des  $\text{CS}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergangs bei 365,5 nm (0-0) und 383,0 nm (0-1) deutlich zu erkennen.

Zusätzlich sind die Banden des HERZBERG-Bandensystems  $\text{O}_2(\text{A}^3\Delta_u \rightarrow \text{X}^3\Sigma_g^-)$  bei 375,5 nm, 397,0 nm, 421,5 nm, 447,5 nm und 474,0 nm sichtbar, deren Intensität unverändert bleibt. Unterhalb von 200 nm wird  $\text{O}_2$  in das Schumann-Runge-System angeregt, was diese Emission zur Folge hat.

Das Spektrum, das bei der Anregung mit 133,0 nm aufgenommen wurde, ähnelt dem bei 143,5 nm aufgenommenen Spektrum; zusätzlich sind aber die Banden der  $\text{S}_2(\text{B}^3\Sigma_u^- \rightarrow \text{X}^3\Sigma_g^-)$ -Emission sichtbar, die den SCHUMANN-RUNGE-Banden von  $\text{O}_2$  in der Absorption entsprechen. Eine Hälfte des

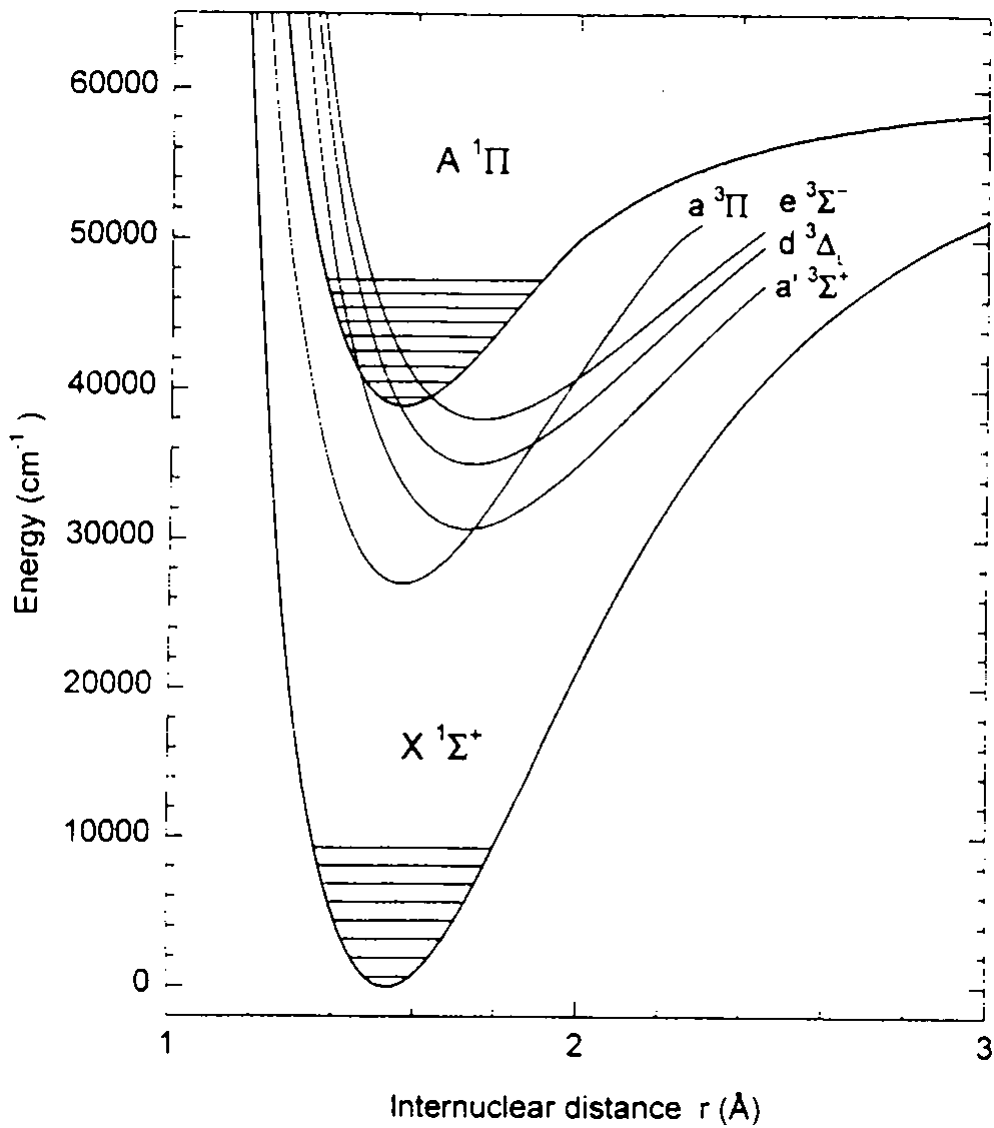


Abbildung 5.4: Potentialkurven der unteren angeregten CS-Zustände [95].

S<sub>2</sub>-Bandensystems ist zwischen den O<sub>2</sub>-Banden erkennbar, die andere wird durch die HERZBERG-Banden überdeckt, weshalb es den Anschein hat, als würde die Intensität der O<sub>2</sub>-Banden während der Photolyse zunehmen.

Zur besseren Übersicht sind die drei Emissionen von CS, O<sub>2</sub> und S<sub>2</sub> noch einmal einzeln in Abbildung 5.6 aufgeführt. Zur Aufnahme der S<sub>2</sub>-Emission

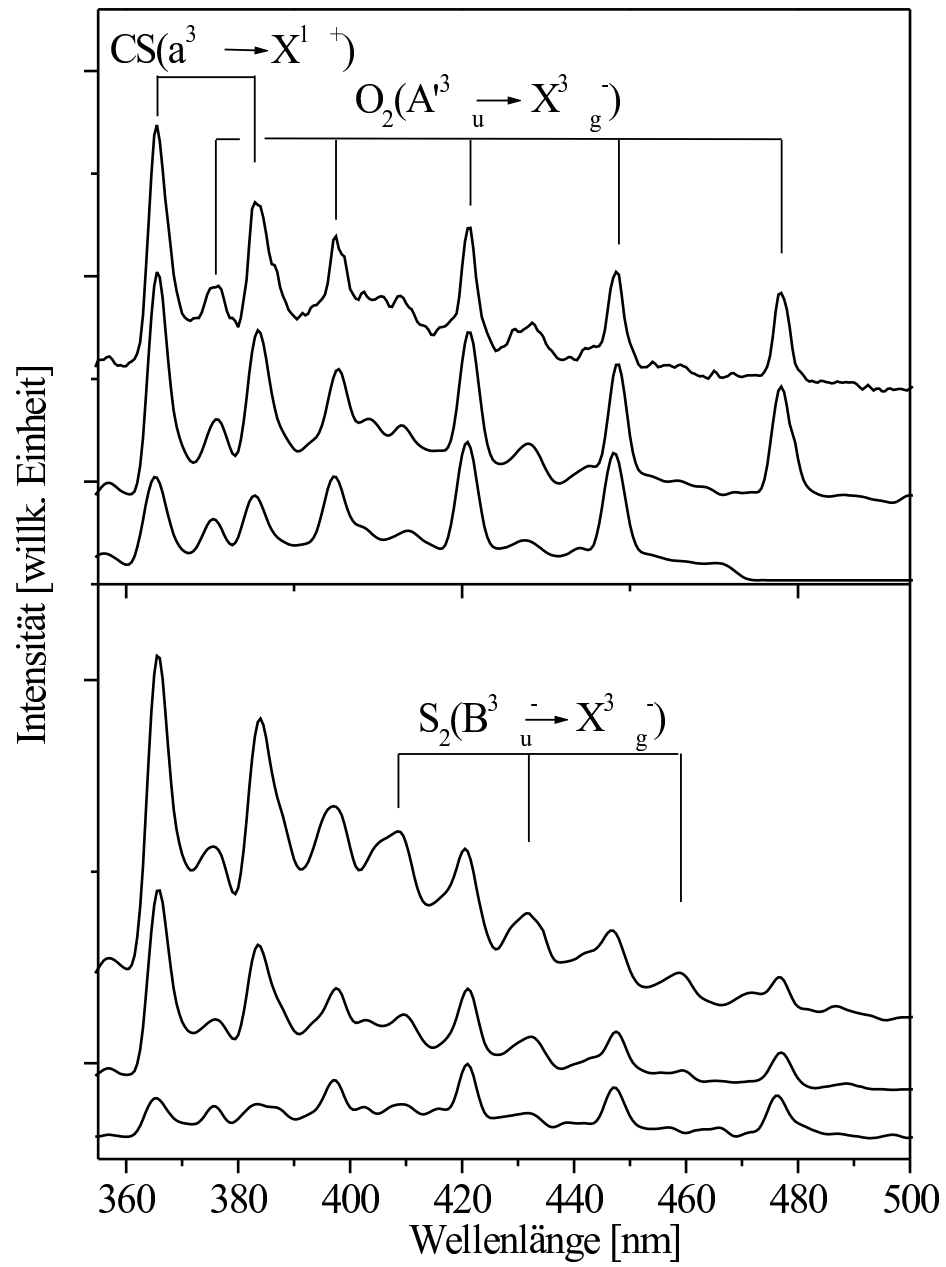


Abbildung 5.5: Emissionspektren nach Anregung in die Zustände  $\text{C}^1\Sigma^+$  (143,5 nm) (oben) und  $\text{E}^1\Pi$  (133,0 nm) (unten) von CS.

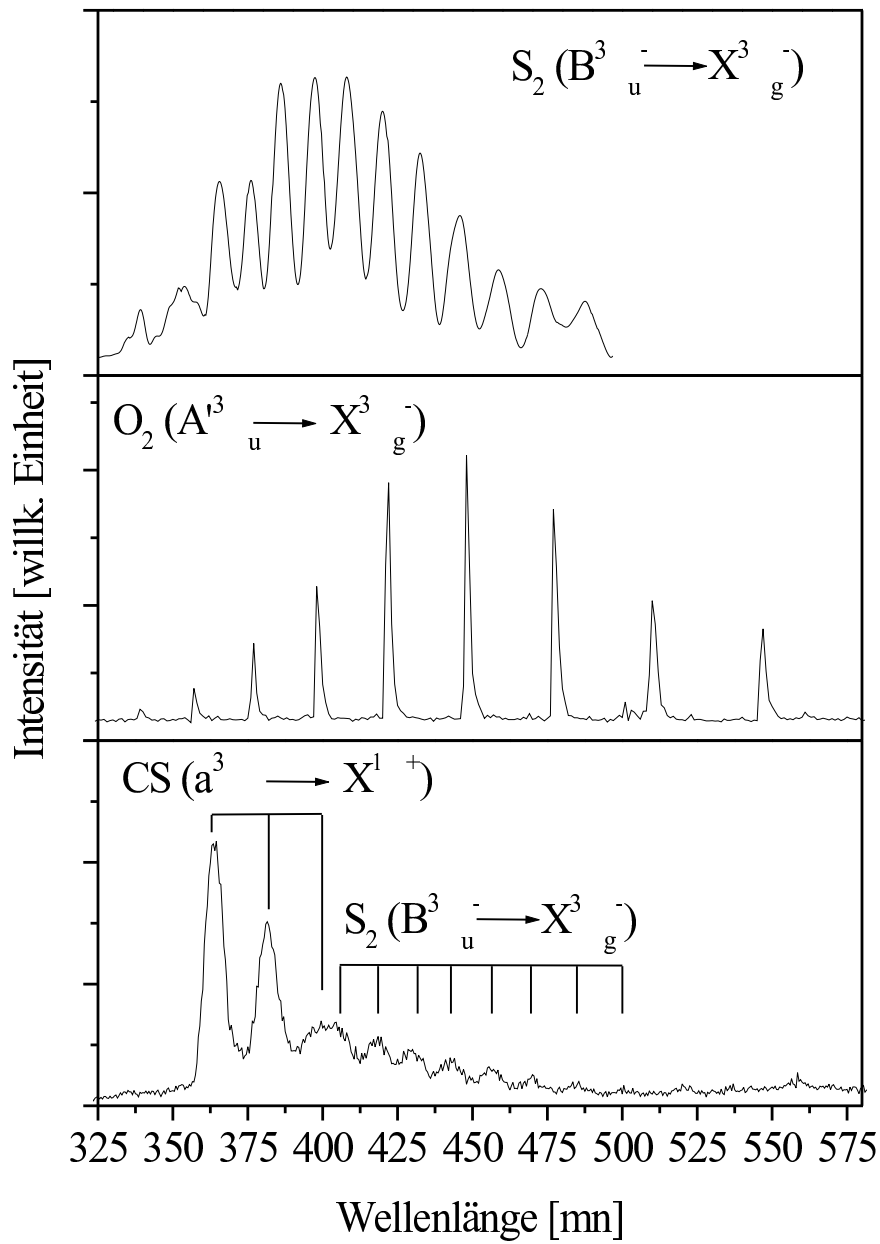


Abbildung 5.6: Vergleich der einzelnen Emissionen aus Abbildung 5.5. Oben:  $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ , Anregung:  $S_2(B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-)$  bei 298 nm. Mitte:  $O_2 (A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  [17], Anregung: Schumann–Runge–Kontinuum bei 150 nm. Unten:  $CS(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ , Anregung:  $CS(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$  bei 257,7 nm.

wird dabei in eine Bande des  $S_2(B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-)$ -Übergangs bei 298 nm angeregt. Das Spektrum der  $O_2(A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ -Emission wurde nach einer Direktanregung des Sauerstoffs in einer 0,2 %igen  $O_2/Ar$ -Matrix aufgenommen [17], und die Banden der  $CS(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission wurden bei einer Anregung mit 257,7 nm in den  $CS(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Übergang detektiert. In diesem Spektrum sind zusätzlich noch schwache  $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ -Banden zu erkennen.

Der Nachweis des Schwefelatoms gelingt über die  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission. Den Zuwachs dieser Bande während der Photolyse bei 133,0 nm zeigt Abbildung 5.7. Da bei 133,0 nm eine Bande des CS-Moleküls lokalisiert ist ( $E^1\Pi$ ), zeigen die Spektren den Energietransfer von CS auf das S-Atom. Der Mechanismus wird in Kapitel 5.2.2 behandelt.

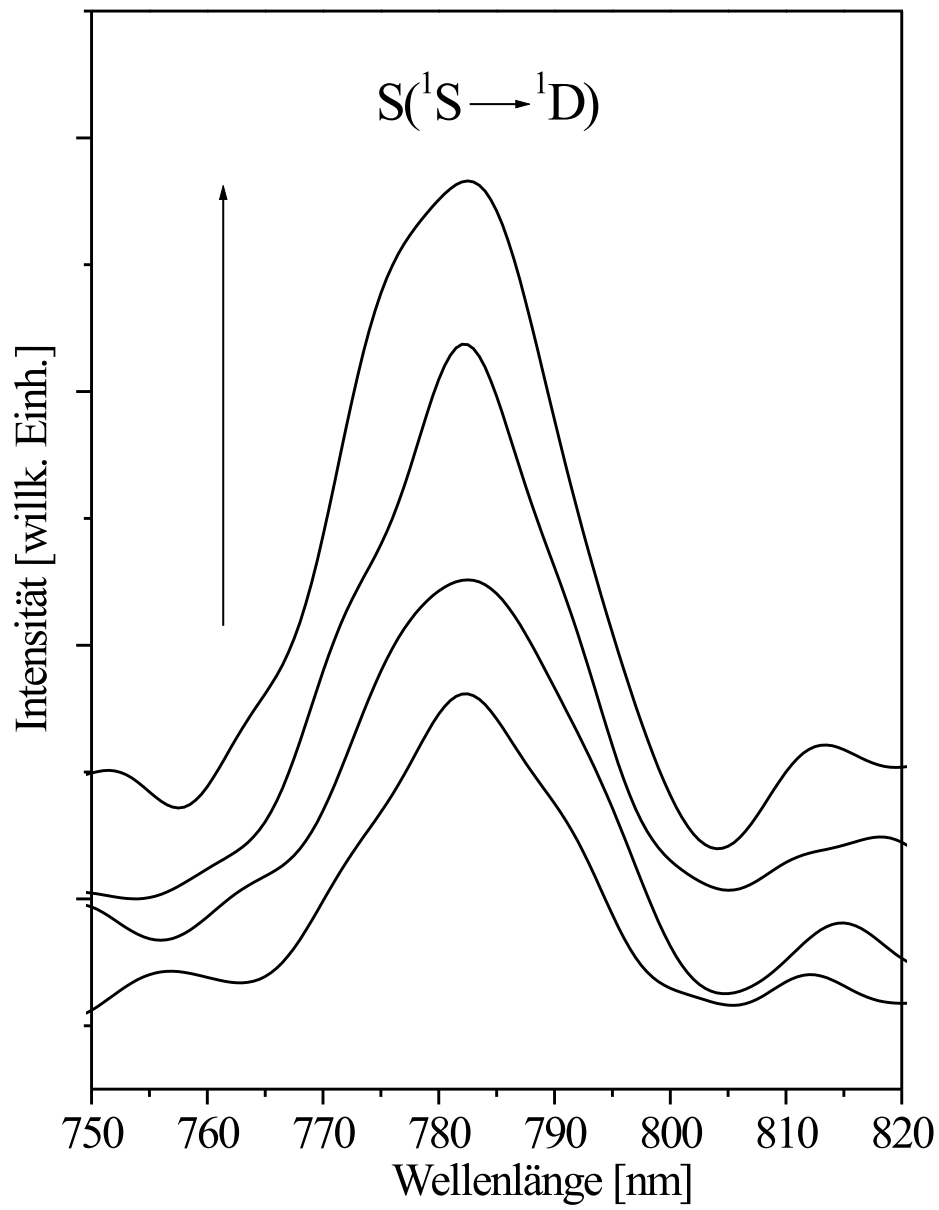


Abbildung 5.7: Intensitätszuwachs der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission im Verlauf der Photolyse bei 133 nm.

### Das S<sub>2</sub>–Molekül

Das S<sub>2</sub>–Molekül wird im Anregungsspektrum anhand der Schwingungsprogression des S<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>−</sup> ← X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>−</sup>)–Übergangs identifiziert, wenn auf einer Bande des entsprechenden Emissionsübergangs (B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>−</sup> → X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>−</sup>) detektiert wird. Wie Abbildung 5.8 zeigt, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem Anregungsspektrum und dem Absorptionsspektrum.

Tabelle 5.2 listet die Maxima und die Bandenabstände der Anregungsbanden auf. Der Abstand der Schwingungsniveaus im B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>−</sup>–Zustand beträgt demnach ca. 380±20 cm<sup>−1</sup>. In der Gasphase wird 434 cm<sup>−1</sup> angegeben [40]. Der Vergleich mit dem Wert für den X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>−</sup>–Zustand (Gasphase: 725,68cm<sup>−1</sup>) verdeutlicht den Unterschied der in Abbildung 5.9 gezeigten Potentialtöpfe dieser Zustände. Das Potential des X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>−</sup> ist schmal und die Schwingungsniveaus weisen große Abstände voneinander auf, während der Potentialtopf des B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>−</sup>–Zustands sehr viel breiter ist, was zu wesentlich enger beieinander liegenden Schwingungsniveaus führt.

Bande	λ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>−1</sup> ]	Δ [cm <sup>−1</sup> ]
1	256,3	39017	
2	258,8	38640	377
3	261,1	38300	340
4	263,9	37893	407
5	266,7	37495	398
6	269,4	37120	375
7	272,2	36738	382
8	275,1	36350	388
9	278,2	35945	405
10	281,2	35562	383
11	284,2	35186	376
12	287,2	34819	367
13	290,3	34447	372

Tabelle 5.2: Maxima und Abstände der S<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>−</sup> ← X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>−</sup>)–Banden in der Ar–Matrix.



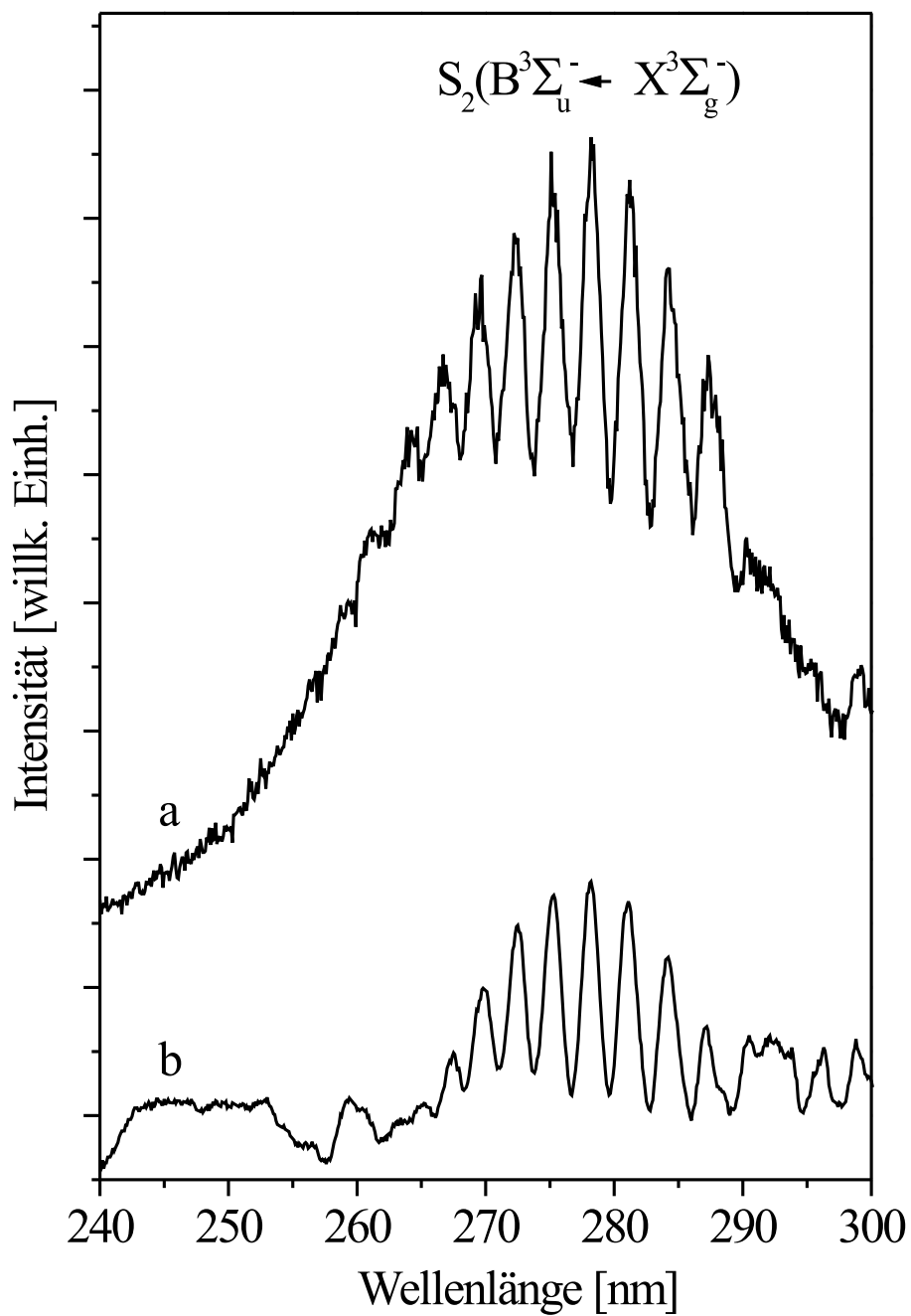


Abbildung 5.8: Der  $S_2(B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-)$ -Übergang. <sup>a</sup> Anregungsspektrum bei Detektion des  $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ -Übergangs bei 395,5 nm. <sup>b</sup> Absorptionsspektrum.

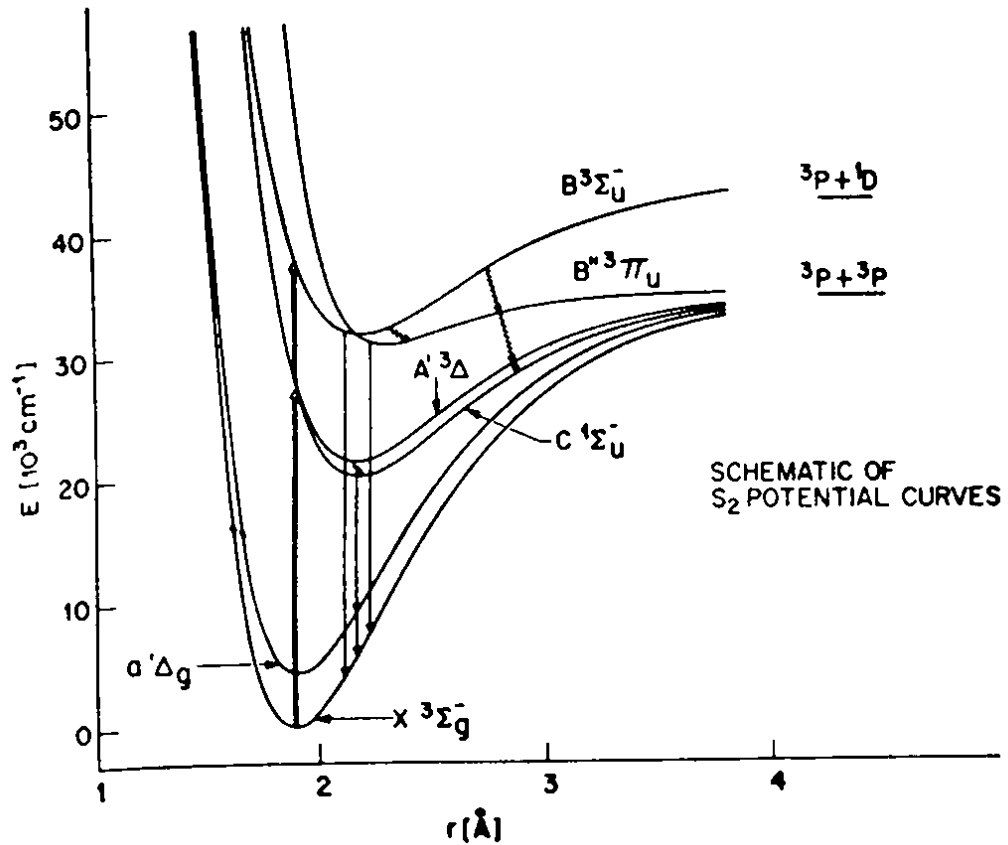


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der S<sub>2</sub>-Potentialkurven [96].

### 5.2.2 Energietransfer im SC···S-Komplex

Es wurde bei der Dokumentation der Photolyse gezeigt, daß in den Spektren der einzelnen CS<sub>2</sub>-Photolyseprodukte CS und S Banden der jeweils anderen Spezies auftraten. So wird im Spektrum bei Anregung in den CS(E<sup>1</sup>Π)-Zustand bei 133 nm die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission beobachtet (Abbildung 5.7) und bei Detektion der CS(a<sup>3</sup>Π → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Emission bei 365,5 nm bzw. 383,0 nm die Bande des S(<sup>3</sup>S ← <sup>3</sup>P)-Übergangs bei 162,0 nm detektiert (Abbildung 5.3). Das Ziel dieses Kapitels ist, beide Energietransferprozesse auf ihren Mechanismus und auf die beteiligten elektronisch angeregten Zustände hin zu untersuchen.

Die Dokumentation des Energietransfers von CS auf das S-Atom erfolgt am einfachsten mittels Anregungsspektren bei Beobachtung der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission bei 785 nm, wobei alle Banden derjenigen Zustände, die zu dieser Emission führen, detektiert werden (Abbildung 5.10 oben). Das Spektrum enthält im wesentlichen die schon besprochenen CS- und S-Banden, allerdings sind die Signale deutlich schwächer. Es ist darüber hinaus erkennbar, daß sich das Verhältnis der CS(C<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)- und der CS(E<sup>1</sup>Π)-Bande gegenüber der S(<sup>3</sup>S)-Bande stark geändert hat. Während in Abbildung 5.3 bei Detektion der CS(a<sup>3</sup>Π → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Emission die Anregungsbanden bei 133 nm und 143 nm wesentlich stärker als die Bande bei 160 nm waren, ist bei Detektion der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission die Anregungsbande bei 160 nm das intensivste Signal. Dies bestätigt zweifelsfrei, daß die Banden bei 133 nm und 143 nm definitiv dem CS-Molekül und die Bande bei 160 nm dem Schwefel zugeordnet werden müssen.

Etwas unklar ist die genaue Zuordnung der Bande bei 156 nm. Die Intensität dieser Bande nimmt nicht in dem Maße ab, wie diejenige der beiden starken CS-Banden. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß sich in diesem Bereich eventuell ein weiterer Übergang des Schwefelatoms befindet.

Im unteren Teil von Abbildung 5.10 sind die Anregungsbanden des CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Übergangs bei Detektion der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission gezeigt (Spektrum a). Der Energietransfer von CS(A<sup>1</sup>Π) auf S(<sup>3</sup>P) ist *äußerst* schwach, so daß die Aufnahme und Addition von 18 Einzelspektren notwendig war, um ihn zu dokumentieren.

Ein zweites, sehr viel schwächeres Bandensystem ist zwischen den CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Banden lokalisiert. Dieses Bandensystem ist ebenfalls zu sehen, wenn die CS-Anregungsbanden bei Beobachtung der CS(a<sup>3</sup>Π → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Emission detektiert werden. Es ist daher möglich, daß die Banden das Resultat eines *site*-Effekts sind. Zusätzliche Anregungen von Gitterschwingungen können dagegen aufgrund der großen Energiedifferenz von ca. 450 cm<sup>-1</sup> zwischen dem schwachen und dem starken Bandensystem nicht als Erklärung dienen. Genausowenig kommt eine heiße Bande in Frage, da die Energie in der Argonmatrix für eine Population des ersten Schwingungszustands nicht ausreicht. Neben dem *site*-Effekt kommt für die schwachen Banden als weitere Ursache eine Anregung in einen CS-Triplettzustand in Betracht, da sich meh-

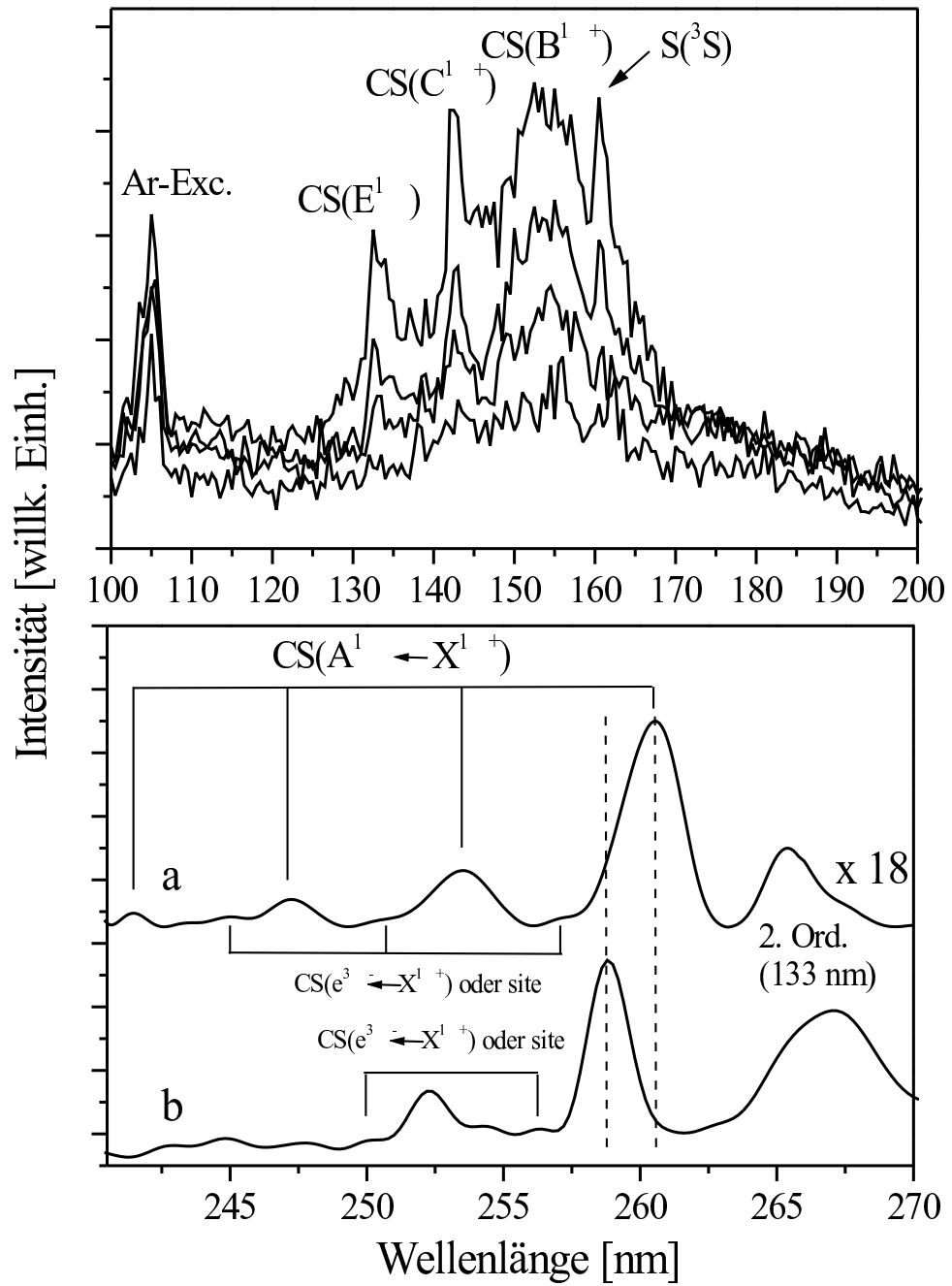


Abbildung 5.10: Energietransfer von CS auf S. Oben: Anregungsspektren bei Beobachtung der  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission (785 nm) während fortschreitender Photolyse. Unten: <sup>a</sup> Anregungsspektrum bei Beobachtung der  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission (785 nm). <sup>b</sup> Anregungsspektrum bei Beobachtung der  $CS(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission (364 nm).

	$\lambda$ [nm]	$\lambda$ [nm]	Zuordnung <sup>c</sup>
Bande	Det.: S( <sup>1</sup> S → <sup>1</sup> D) <sup>a</sup>	Det.: CS(a <sup>3</sup> Π → X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) <sup>b</sup>	(v''-v')
1	241,5 (245,5)		0-3
2	247,2 (250,6)		0-2
3	253,5 (257,1)	252,4 (250,2)	0-1
4	260,5 (264,4)	259,0 (256,4)	0-0

*Tabelle 5.3:* Maxima der vibronischen Banden des CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Übergangs und des CS(e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Übergangs. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die *site*-Struktur. <sup>a</sup> Emissionswellenlänge: 784 nm. <sup>b</sup> Emissionswellenlänge 364 nm. <sup>c</sup> Die Zuordnung bezieht sich auf die CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Banden und folgt Lit. [95].

rere Triplettzustände unterhalb des A<sup>1</sup>Π-Zustands befinden (Abbildung 5.4). So ist z.B. der e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>-Zustand bei 38040 cm<sup>-1</sup> lokalisiert (A<sup>1</sup>Π: 38255 cm<sup>-1</sup>) [45]. Aufgrund dieser Werte sollte die CS(e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Progression, ausgehend jeweils von den 0-0 Übergängen, langwellig zur CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Progression zu sehen sein. Wegen der großen Differenz der Gleichgewichtsabstände im A<sup>1</sup>Π-Zustand im Vergleich zum e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>- und zu den anderen Triplett-Zuständen ist es jedoch möglich, daß bei einem vertikalen Übergang in ein höheres vibronisches Niveau (z.B. v'=6) des Triplettzustands angeregt wird, als dies bei dem A<sup>1</sup>Π-Zustand der Fall ist (z.B. v'=2). Dies könnte erklären, warum eine Triplettbande jeweils kurzweilig zur Singulettbande erscheint. Die großen Intensitätsunterschiede der beiden Bandensysteme können über den verbotenen Charakter der e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>-Anregung erklärt werden. Die Tatsache, daß die Intensität eines Triplettübergangs bei der Beobachtung des Energietransferprozesses erhöht wurde, ist ebenfalls im OC...O-Komplex gemacht worden [17]. Dort konnte der CO(a<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Übergang nur bei der Detektion der O(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission, nicht aber bei Detektion einer Triplett-Triplett-Emission bei 714 nm beobachtet werden.

Wie aus Abbildung 5.10 ersichtlich ist, verschiebt sich das CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Bandensystem abhängig von der Spezies, die detektiert wird. Bei der

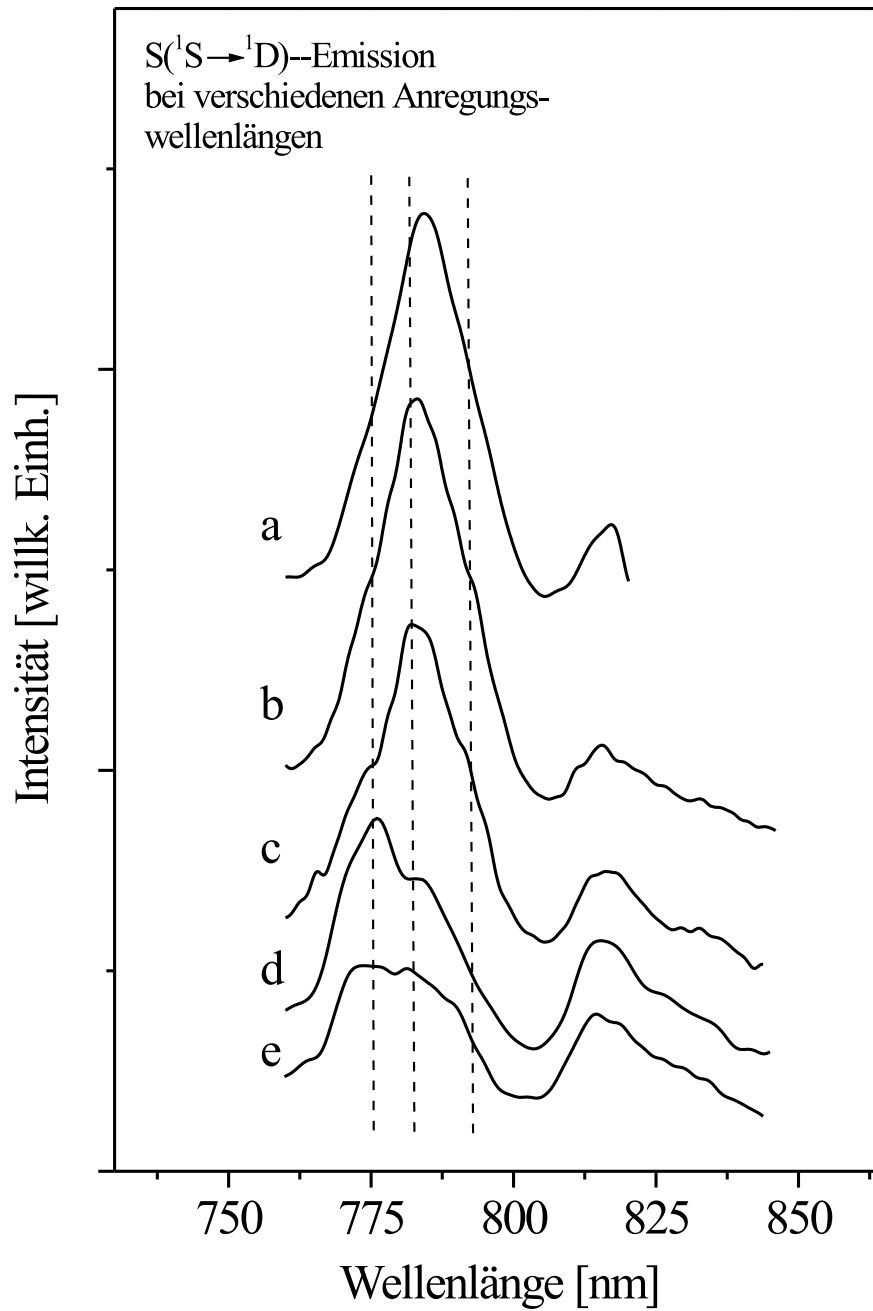


Abbildung 5.11: S( $^1S \rightarrow ^1D$ )–Emission nach Anregung in verschiedene Zustände von CS und S. <sup>a</sup> CS( $E^1\Pi$ ): 132,4 nm. <sup>b</sup> CS( $C^1\Sigma^+$ ): 142,4 nm. <sup>c</sup> S( $3s^23p^34s\ ^3S$ ): 160,6 nm. <sup>d</sup> CS( $A^1\Pi$ ): 257,7 nm. <sup>e</sup> CS( $B^1\Sigma^+$ ): 155,8 nm.

Detektion des Energietransfers bei Beobachtung der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission ist das Bandensystem langwellig um 1,6 nm gegenüber der Detektion bei Beobachtung der CS(a<sup>3</sup>Π → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Emission bei 364 nm verschoben. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß das CS–Molekül in der Matrix in zwei verschiedenen Umgebungen vorliegt. Unterstützt wird diese Vermutung durch die in Abbildung 5.11 gezeigten Spektren der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Erkennbar ist, daß bei Anregung in die Zustände CS(E<sup>1</sup>Π) bei 132,4 nm (Spektrum a), CS(C<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) bei 142,4 nm (Spektrum b) und S(<sup>3</sup>S) bei 160,6 nm (Spektrum c) das Maximum der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Bande bei 784 nm liegt (die kleinen Unterschiede der Maxima kommen durch Glättungsfehler zustande und betragen weniger als 1 nm).

Bei allen diesen Anregungswellenlängen ist eine weitere Bande bei 773,6 nm als Schulter erkennbar [49], die bei der Direktanregung des Schwefels stärker, bei den Anregungen in die beiden Zustände CS(E<sup>1</sup>Π) und CS(C<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) schwächer zutage tritt. Diese Schulter gewinnt an Intensität und wird stärker als das 784 nm–Signal, sobald die Anregung in die Zustände CS(A<sup>1</sup>Π) bei 257,7 nm (Spektrum d) oder CS(B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) bei 155,8 nm (Spektrum e) erfolgt. Der Abstand der beiden Banden im S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Signal beträgt 160 cm<sup>−1</sup> und ist damit zu groß für eine durch eine einzige Spezies verursachte VAN–DER–WAALS–Schwingung, die eine Energie im Bereich von 20 cm<sup>−1</sup> bis 50 cm<sup>−1</sup> besäße (siehe z.B. Lit. [97]). Es drängt sich daher auf, daß der SC···S–Komplex in zwei verschiedenen *sites* existiert, in welchen sowohl das CS–Molekül, als auch das S–Atom, unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften aufweisen. Die Frage, welcher Art diese *sites* sind, wird im nächsten Abschnitt behandelt.

### Einbaulagen der SC···S–Komplexe in der Ar–Matrix und Mobilität der S–Atome nach der Photolyse

IR–spektroskopische Untersuchungen von LÖWENSCHUSS et al. zeigen, daß für das System CS<sub>2</sub>/Argon mindestens drei nicht näher spezifizierte *sites* identifiziert werden können. Generell können Moleküle in Substitutionsgitterplätze eingebaut werden, wobei ein oder mehrere Argonatome durch das Gastmolekül ersetzt werden. Darüber hinaus ist auch der Einbau in einen

Zwischengitterplatz möglich. Die bei der Abscheidung favorisierte *site* muß dabei nicht unbedingt die stabilste sein. Durch Tempern der Matrix können Moleküle aus energiereicheren Einbaulagen, die sich neben einem freien Gitterplatz befinden, in Substitutionsgitterplätzen stabilisiert werden. Im folgenden soll nur die Konsequenz der Photolyse von  $\text{CS}_2$  in stabilen Substitutionseinbaulagen diskutiert werden. Dabei werden theoretische Berechnungen, die kürzlich am System  $\text{CO}_2/\text{Argon}$  durchgeführt wurden [17], auf  $\text{CS}_2$  übertragen.

Im Fall des  $\text{CO}_2$ -Moleküls deuten IR-spektroskopische Untersuchungen darauf hin, daß  $\text{CO}_2$  in Ar mit gleicher Häufigkeit eine einfach und eine zweifach substituierte Einbaulage besetzt [17]. Schon  $\text{CO}_2$  befindet sich im einfach substituierten Fall in einer Lage, in der davon ausgegangen werden muß, daß die Schale der umgebenden Ar-Atome erheblich deformiert ist [17]. Bei  $\text{CS}_2$  würde dieser Effekt aufgrund der im Vergleich längeren  $\text{SC}\cdots\text{S}$ -Bindung und des größeren S-Atoms ausgeprägter sein. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß  $\text{CS}_2$  aufgrund seines Volumens in einer zweifach oder einer höher substituierten *site* vorliegt. Die Photolyse von  $\text{CS}_2$  in der zweifach substituierten *site* wird (in Analogie zu  $\text{CO}_2$  in einer einfach substituierten *site*) zu einem *nichtrelaxiert* vorliegenden  $\text{SC}\cdots\text{S}$ -Komplex führen. In einer höher substituierten *site* sollte die Dissoziation dagegen in einem *relaxierten*  $\text{SC}\cdots\text{S}$ -Komplex resultieren. Darüber hinaus wird nach der  $\text{CS}_2$ -Photolyse ein Teil der CS- und S-Fragmente aufgrund ihrer Translationsenergie getrennt. Die Eigenschaften von isoliertem CS sollten, entsprechend den  $\text{CO}_2$ -Experimenten, denen von CS im relaxierten  $\text{SC}\cdots\text{S}$ -Komplex gleichen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom nach der Photolyse den Mutterkäfig verläßt und die Fragmente somit getrennt werden, hängt in erster Linie von zwei Faktoren ab: der Größe des Gastatoms (O, S) und der Tiefe der Potentialtöpfe der elektronischen Zustände der Edelgas-Atomverbindung ( $\text{ArO}$ ,  $\text{ArS}$ ). Im Falle des  $\text{ArO}$ -Moleküls sind der  $\text{ArO}(^3\Pi)$ -Zustand [Korrelation mit  $\text{O}(^3\text{P})$ ] und der  $\text{ArO}(2^1\Sigma^+)$ -Zustand [Korrelation mit  $\text{O}(^1\text{S})$ ] repulsiv, während der  $\text{ArO}(1^1\Sigma^+)$ -Zustand [Korrelation mit  $\text{O}(^1\text{D})$ ] schwach gebunden ist [98]. Ein ähnlicher Potentialverlauf ist für den  $\text{ArS}(1^1\Sigma^+)$ -Zustand gefunden worden (Abbildung 5.12) [79]. Dies hat zur Folge, daß  $\text{O}(^1\text{D})$ - und  $\text{S}(^1\text{D})$ -Atome den Ar-Käfig leichter verlassen können als O und S im  $^3\text{P}$ -



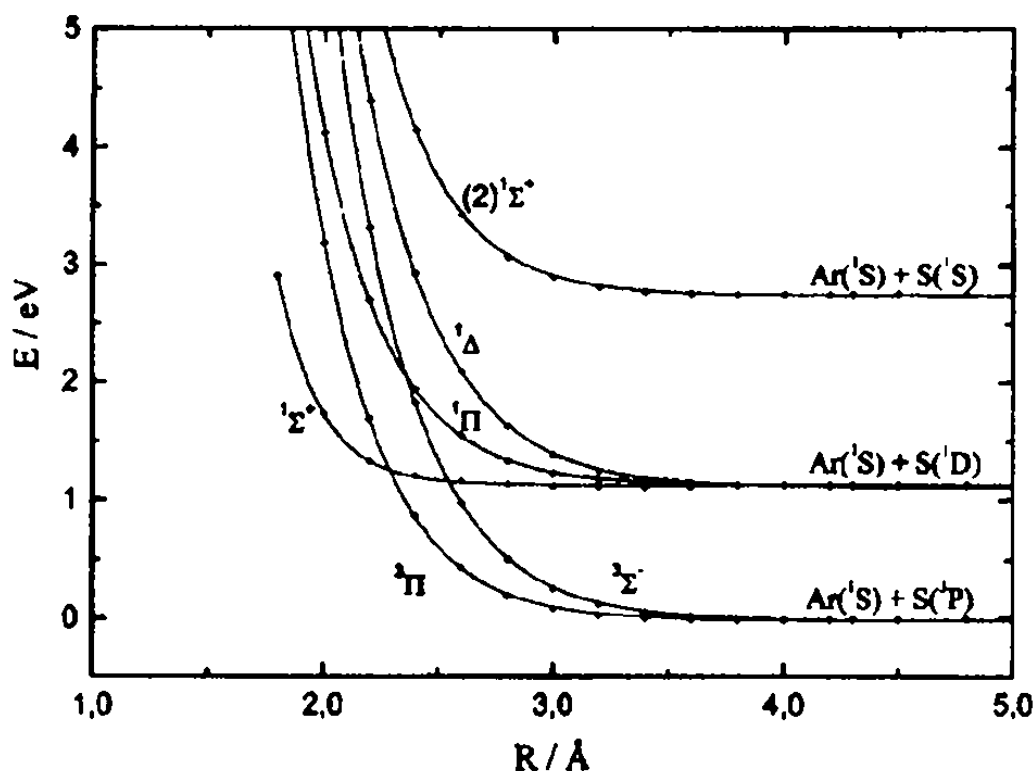


Abbildung 5.12: Potentialkurven ausgewählter ArS-Zustände [79].

Zustand.

Daß allerdings Schwefelatome auch im  $\text{S}(^3\text{P})$ -Zustand schon bei tieferen Temperaturen ( $T < 20$  K) mobil sind, zeigt die Zunahme der  $\text{S}_2$ -Banden während der Photolyse (Abbildung 5.5).  $\text{S}_2$  wird nicht nur durch Rekombination zweier Schwefelatome aus zwei verschiedenen Vorläufermolekülen gebildet werden, sondern ebenfalls aus der Reaktion von Schwefelatomen, die aus demselben  $\text{CS}_2$ -Molekül stammen (d.h. gemäß der Reaktion  $\text{CS}_2 \rightarrow \text{C} + \text{S}_2$ ). Beide Prozesse sind energetisch bei Bestrahlung mit 133/143 nm möglich. Der thermodynamische Schwellenwert für die Bildung von  $\text{S}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{C}(^3\text{P})$  beträgt 7,86 eV (157,7 nm) [36]); bisher konnten allerdings weder in der Literatur, noch in dieser Arbeit das im zweiten Fall gebildete C-Atom beispielsweise durch  $\text{C}_2$ -Emission nachgewiesen werden [40]. Dies spricht dafür, daß die  $\text{S}_2$ -Bildung in zwei verschiedenen  $\text{CS}_2$ -Molekülen ihren Ursprung be-

sitzt und verdeutlicht die Mobilität des Schwefelatoms. Eine mögliche Zwischenstufe bei der Bildung von  $S_2$  aus nur einem  $CS_2$ -Molekül wäre sicherlich zyklisches  $CS_2$ , welches vor kurzem in Ar-Matrizen nachgewiesen wurde [38].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß  $CS_2$  bei der Abscheidung bevorzugt in einer zweifach oder höher substituierten Lage eingebaut wird, sowie daß die Photolyse zu  $SC \cdots S$ -Komplexen führt, die wegen der Potentialbarriere von  $CS(X^1\Sigma^+) + S(^3P)$  zu  $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$  nicht zurückreagieren können. Es existieren darüber hinaus  $CS$ -Moleküle, die isoliert vorliegen, da eine nicht unerhebliche Anzahl von Schwefelatomen nach der Photolyse den Argon-Käfig verläßt. Das spektroskopische Verhalten dieser  $CS$ -Moleküle gleicht demjenigen von  $CS$  im relaxierten  $SC \cdots S$ -Komplex. Welche der beiden  $CS$ -Spezies jeweils für welches Anregungsspektrum in Abbildung 5.10 (unten) verantwortlich ist, wird im folgenden Abschnitt behandelt.

### Mechanismus des Energietransfers von $CS$ auf $S$

Zunächst wird in diesem Absatz der Energietransfer von  $CS(A^1\Pi)$  auf  $S(^3P)$  diskutiert, da dieser Prozeß sofort mit den Ergebnissen von GUDIPATI verglichen werden kann, der den Mechanismus der Energieübertragung aus dem  $CO(A^1\Pi)$ -Zustand auf  $O(^3P)$  als photochemisch induzierten Energietransfer identifizierte. Die Energietransferprozesse von  $CS(E^1\Pi)$  bzw.  $CS(C^1\Sigma^+)$  auf  $S(^3P)$ , sowie der umgekehrte Fall des Energietransfers von  $S$  auf  $CS$  werden später behandelt.

Wie GUDIPATI zeigte, rekombinieren  $CO$  und  $O$  nach der  $CO(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Anregung zunächst über einen nicht näher charakterisierten Zustand von  $CO_2(^1,^3\Pi)$ , welcher anschließend zu  $CO_2(^1\Sigma_u^+)$  deaktiviert wird. Ausgehend von diesem Zustand dissoziiert das  $CO_2$ -Molekül zu  $CO(X^1\Sigma^+)$  und  $O(^1S)$ , woran sich die  $O(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission anschließt. Es stellt sich die Frage, warum der entsprechende Energietransfer im  $SC \cdots S$ -System nur in äußerst geringem Maße abzulaufen scheint. Mehrere Möglichkeiten stehen zur Diskussion:

- Zu viele  $S$ -Atome verlassen die ursprüngliche Ar-Kavität, so daß keine  $CS_2$ -Rekombination und damit kein photochemisch induzierter Energietransfer möglich ist.

- Die Anregungsenergie des CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Übergangs reicht zur SC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) · · · S(<sup>1</sup>S)-Bildung nicht aus.
- Der CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)-Zustand ist im Gegensatz zum CO<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)-Zustand gebunden, so daß keine Dissoziation stattfindet.
- Der CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)-Zustand ist dissoziativ, liegt aber energetisch entweder unterhalb des Systems SC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) · · · S(<sup>1</sup>S), oder die Reaktion weist eine Potentialbarriere zu den Photolyseprodukten auf.

Punkt eins kann nicht eindeutig widerlegt werden. Es ist aber unwahrscheinlich, daß der überwiegende Teil der S-Atome nach der Photolyse den Ar-Käfig verläßt, so daß noch eine genügend große Anzahl SC · · · S-Komplexe für einen nichtresonanten Prozeß zur Verfügung stehen sollte. Daher wird dieser Punkt nicht der Hauptgrund für die schwachen CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Banden sein.

Der zweite Punkt ist anhand thermodynamischer bzw. spektroskopischer Betrachtungen leicht zu entkräften. Wie GUDIPATI bemerkte, liegt im Fall von CO<sub>2</sub> die Energie von CO(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) + O(<sup>3</sup>P) 5,5 eV über dem CO<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)-Zustand. Eine Rückreaktion zu CO<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) findet im VAN-DER-WAALS-Komplex OC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) · · · O(<sup>3</sup>P) wegen einer Potentialbarriere nicht statt [17]. Dies bedeutet, daß mit der Anregung von CO mit  $x$  eV ein CO<sub>2</sub>-Zustand erreicht werden kann, der eine Energie von  $5,5+x$  eV besitzt [15]. Die entsprechende Überlegung kann auf den Fall des CS<sub>2</sub>-Moleküls übertragen werden. Die Fragmente CS(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) + S(<sup>3</sup>P) liegen 4,46 eV über dem CS<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)-Grundzustand [36]. Die Energie des 0-0-Übergangs der CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Anregung beträgt 4,79 eV (Tabelle 5.3). Damit ist ein CS<sub>2</sub>-Zustand erreichbar, dessen Energie 9,25 eV (4,46 eV + 4,49 eV) beträgt. Die Anregungsenergie zur Dissoziation von CS<sub>2</sub> zu CS(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) + S(<sup>1</sup>S) beträgt 7,21 eV [36], so daß nach der Anregung in den CS(A<sup>1</sup>Π)-Zustand und anschließender Rekombination beispielsweise zu CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>) mit der Energie 8,18 eV [35] die Bildung von S(<sup>1</sup>S) durchaus energetisch möglich ist. Dies zeigt, daß die Effizienz des photochemisch induzierten Energietransfers kein Problem der Gesamtenergie, sondern der energetischen Lage und des Charakters des CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)- bzw. CO<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)-Zustands, und damit der Punkte drei und vier ist. Dies wird im folgenden Kapitel verdeutlicht.

### Die Relevanz des $^1\Sigma_u^+$ -Zustands für den photochemisch induzierten Energietransfer

Die genaue Betrachtung des  $^1\Sigma_u^+$ -Zustands der Moleküle  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CS}_2$  ist deshalb von grundlegender Bedeutung, weil es dieser elektronisch angeregte Zustand ist, der mit den Photolyseprodukten  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(^1\text{S})$  bzw.  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{S})$  korreliert. Diese Überlegung führt zu dem Schluß, daß die Bildung des  $\text{O}(^1\text{S})$  bzw.  $\text{S}(^1\text{S})$ -Atoms, die zur  $\text{O}/\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission führt, über diesen Zustand verlaufen wird. Im  $\text{CO}_2$ -Molekül ist der  $^1\Sigma_u^+$ -Zustand bei 11,08 eV [35] lokalisiert und befindet sich damit 1,38 eV über den Fragmenten  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(^1\text{S})$ , deren Gesamtenergie ca. 9,7 eV (5,5 eV + 4,2 eV [15]) beträgt. Der  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustand liegt dagegen bei 6,29 eV [35] und ist damit 0,92 eV *energieärmer* als die Fragmente  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{S})$  (7,21 eV). Damit korreliert  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$  *nicht* wie  $\text{CO}_2(^1\Sigma_u^+)$  repulsiv mit  $\text{CS}/\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}/\text{O}(^1\text{S})$  [90], sondern über ein Minimum und ist somit gebunden (die Potentialkurven von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  werden in Kapitel 6 behandelt). Der  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustand ist aber *prädissoziativ*, da er den  $\text{CS}_2(^3\Pi)$ -Zustand, der mit  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$  korreliert, und den  $\text{CS}_2(^1\Pi)$ -Zustand, der mit  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{D})$  korreliert, kreuzt, und diese beiden Zustände repulsiven Charakter aufweisen [87]. Folglich wird bei der Direktanregung in den  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustand Schwefel nur im  $\text{S}(^3\text{P})$ - oder  $\text{S}(^1\text{D})$ -Zustand, nicht aber im  $\text{S}(^1\text{S})$ -Zustand gebildet [99, 100]. Das Verhältnis der beiden Produkte  $\text{S}(^3\text{P}):\text{S}(^1\text{D})$  beträgt 2,8:1 [88]. Tabelle 5.4 zeigt die Eigenschaften des  $^1\Sigma_u^+$ -Zustands von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CS}_2$  noch einmal im Vergleich.

Die obigen Ausführungen machen deutlich, daß der photochemisch induzierte Energietransfer im VAN-DER-WAALS-Komplex  $\text{SC} \cdots \text{S}$  nach Anregung in den  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi)$ -Zustand über die Detektion der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission aus energetischen Gründen *nicht* nachweisbar ist. Warum trotzdem sehr schwache Banden des  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergangs detektiert werden können, wird im späteren Text erläutert. Der nichtresonante Energietransfer kann einem Mechanismus folgen, in dem nach der  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi)$ -Anregung das zwischenzeitlich gebildete  $\text{CS}_2(^1\Pi_u)$  direkt zu  $\text{CS}(^1\Sigma) + \text{S}(^1\text{D})$  reagiert. Alternativ kann  $\text{CS}_2$  über den  $\text{CS}_2(^3\Pi)$ -Zustand zu  $\text{CS}(^1\Sigma) + \text{S}(^3\text{P})$  dissoziieren (Abbildung 5.13). In beiden Fällen ist die  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission keiner De-

	CO <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )	CS <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )
Korrelation	CO(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+O( <sup>1</sup> S)	CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+S( <sup>1</sup> S)
Energ. Lage	CO <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ) > CO(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+O( <sup>1</sup> S)	CS <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ) < CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+S( <sup>1</sup> S)
Charakter	Dissoziativ	Prädissoziativ
Dissoziation	CO(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+O( <sup>1</sup> S)	CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+S( <sup>1</sup> D) CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+S( <sup>3</sup> P)

Tabelle 5.4: Ausgewählte Eigenschaften der Zustände CO<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) und CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) im Vergleich.

tektion zugänglich. Die CS<sub>2</sub>–Dissoziation über einen Triplettzustand ist in der Gasphase der Hauptkanal. In wäßriger Lösung wird dagegen eine hohe Rekombinationsrate zu CS<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) beobachtet [87].

Es kann zusammengefaßt werden, daß die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission nach CS(A<sup>1</sup>Π)–Anregung hauptsächlich deshalb nicht detektiert wird, da das CS<sub>2</sub>–Molekül in höher angeregten Zuständen Zerfallskanäle besitzt, in denen der S(<sup>1</sup>S)–Zustand nicht populiert wird. Dies ist eine direkte Konsequenz der Tatsache, daß sich der mit SC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) · · · S(<sup>1</sup>S) korrelierende CS<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)–Zustand energetisch unterhalb dieser Photolyseprodukte befindet.

**Warum werden die CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Banden trotzdem detektiert, wenn die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission beobachtet wird ?**

Abbildung 5.13 zufolge gibt es nach der Anregung in den CS(A<sup>1</sup>Π)–Zustand keinen Reaktionsweg, der zur S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission führt. Die Frage ist, warum die CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Banden trotzdem beobachtet werden konnten. Es muß hier allerdings noch einmal betont werden, daß diese Banden *äußerst* schwach vorhanden sind und erst nach Aufnahme und Summation von 18 Spektren, was einer Detektionsdauer von mehr als 5 h entspricht, eindeutig

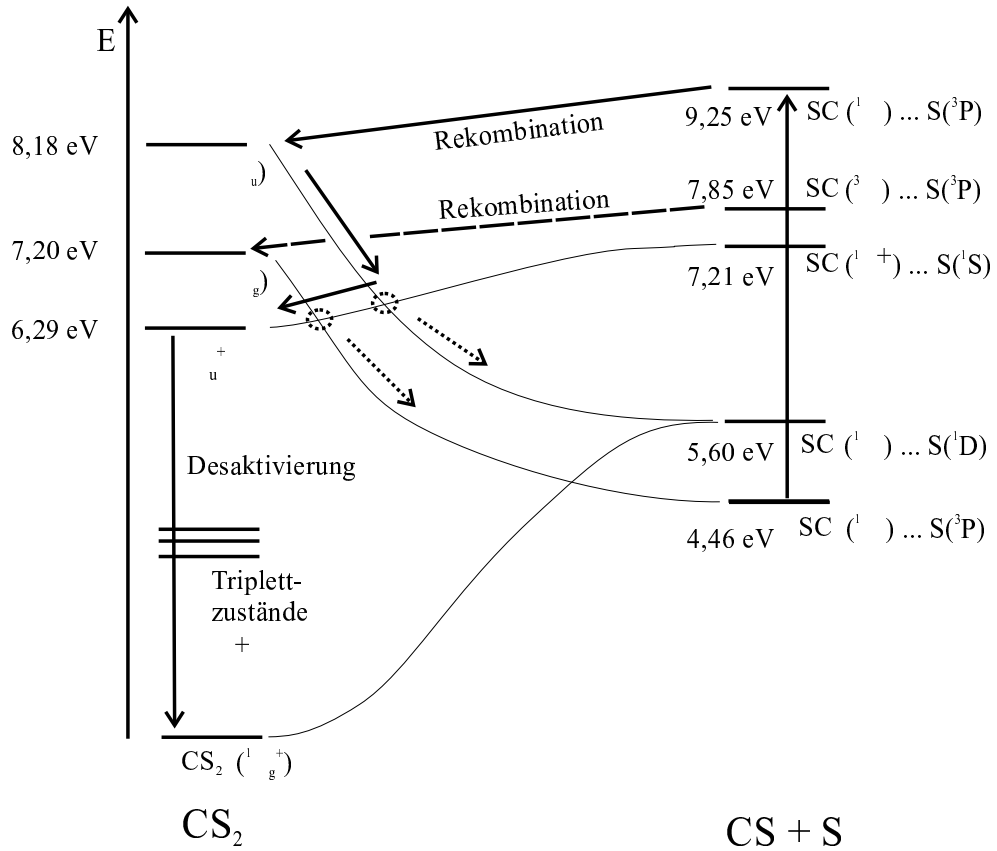


Abbildung 5.13: Ein möglicher Ablauf des photochemisch induzierten Energietransferprozesses im VAN-DER-WAALS-Komplex  $SC \cdots S$  in einer relaxierten *site*. Der Energietransfer in einer solchen *site* kann *nicht* detektiert werden (Text). Die dünn gezeichneten Linien entsprechen den Korrelationen der Zustände nach Lit. [87, 89]. Die Bezeichnung der Zustände folgt Lit. [87]. In Klammern sind die Bezeichnungen aus Lit. [35] angegeben. Die durchgezogenen Pfeile zeigen den Ablauf des Energietransfers entsprechend  $CO_2$  bis in den  $^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Anschließend kann die Desaktivierung in den Grundzustand  $CS_2(X\Sigma_g^+)$  erfolgen. Die gestrichelten Kreise stellen Kreuzungspunkte der Potentialflächen dar, an denen eine Verzweigung stattfindet und die Reaktion unter  $CS_2$ -Dissoziation alternativen Wegen (gestrichelte Pfeile) folgen kann.

identifiziert werden können. Zwei Möglichkeiten stehen zur Diskussion:

- Es existiert ein Zerfallskanal aus einem anderen als dem CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)–Zustand, der mit äußerst geringer Effizienz zur S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission führt.
- Es existiert nur eine gewisse Anzahl von SC···S–Komplexen, die nach der Anregung über einen stark gestörten CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)–Zustand zu den Fragmenten CS(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) + S(<sup>1</sup>S) dissoziieren.

Wenn Punkt eins zuträfe, so wäre zu erwarten, daß in Spektrum 5.10 a, das den Energietransfer dokumentiert, die spektroskopischen Eigenschaften *aller* Komplexe (relaxiert und nichtrelaxiert) zu beobachten sein müßten, da die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission aus der CS<sub>2</sub>–Dissoziation in jeglicher *site* zugänglich wäre. Wie die Abbildung aber zeigt, enthält das Spektrum nur die CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Banden *einer Art* SC···S–Komplexe. Dies widerlegt diesen Punkt und verdeutlicht, daß es eine bestimmte Art von nichtrelaxierten Komplexen gibt, die sich aufgrund von Umgebungseffekten von den relaxierten Komplexen drastisch unterscheidet (Punkt zwei). In diesen Komplexen verläuft der Energietransfer photochemisch induziert und ist über die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission einer Detektion zugänglich.

Die beiden Komplexarten können nicht nur in den Anregungsspektren, sondern auch anhand der beiden Maxima der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission unterschieden werden (Abbildung 5.11). Der Unterschied sowohl in den Anregungsspektren, als auch den Emissionsspektren deutet auf eine große Störung der CS–Zustände, wie auch der S–Atomzustände hin. Dieser Befund spricht dafür, daß in diesen Komplexen eine gewisse räumliche Nähe zwischen den beiden Fragmenten besteht, wie es in einer zweifach substituierten *site* der Fall sein kann. Diese Nähe bewirkt eine Wechselwirkung der beiden Spezies, in deren Folge sich die elektronischen Zustände energetisch verschieben. Nähern sich die beiden Fragmente an, so bedeutet dies, daß sich auf den Potentialflächen in Richtung des CS<sub>2</sub>–Moleküls bewegt wird. Da elektronische Spektren aber nur über eine *Differenz* der Potentialflächen Auskunft geben, ist es schwer zu sagen, wie sich die Flächen der am Übergang beteiligten Zustände im einzelnen ändern, auch wenn bekannt ist, ob sie repulsiv oder bindend sind. Dies heißt auch, daß es schwer ist, theoretisch vorherzusagen, in welche Richtung (kurz- oder langwellig) sich das Bandensystem der

gestörten Spezies verschoben wird.

Die CS<sub>2</sub>-Experimente zeigen, daß sich die Potentialflächen im gestörten Komplex annähern, da eine langwellige Verschiebung der Banden beobachtet wird. Der Vergleich der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission, die nach Direktanregung des Schwefels beobachtet wird, bei der Schwefelatome in *allen* Komplexen angeregt werden (Abbildung 5.11 c), mit der Emission nach CS(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Anregung (Abbildung 5.11 d) zeigt dagegen eine kurzwellige Verschiebung des Maximums. Dies entspricht einer Zunahme der Energielücke zwischen den beiden Schwefelzuständen. Im Fall des gestörten CO-Moleküls in der einfach substituierten *site* wurde bei ein und derselben Spezies eine kurzwellige Verschiebung der CO(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Banden und eine langwellige Verschiebung der CO-Triplett-Triplett-Emissionen im Vergleich zu ungestörtem CO beobachtet [17].

Die Änderung der Zustandsenergien dient nicht nur als Erklärung dazu, warum die Anregungen und Emissionen energiewerschooben sind, sondern auch warum die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission überhaupt detektierbar ist. In Abbildung 5.13 ist der Energieunterschied von CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) zu SC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) ··· S(<sup>1</sup>S) mit (7,21-6,29) eV = 0,92 eV angegeben. Diese Energiedifferenz ist zu groß, als daß aus diesem CS<sub>2</sub>-Zustand eine zur S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission führende Dissoziation stattfinden würde. Bei verkürzten SC···S-Abständen könnte die Energiedifferenz zwischen den betrachteten Zuständen allerdings verkleinert werden.

Es ist also durchaus denkbar, daß in einer sehr engen Matrixumgebung CS<sub>2</sub> aus dem <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustand zunächst teilweise dissoziiert, aufgrund der starren Matrixumgebung aber keine Möglichkeit besteht, die Dissoziation zu beenden. Die meisten der Fragmente werden demzufolge wieder zu CS<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) rekombinieren, welches anschließend zu CS<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) deaktiviert wird. Das Zeitfenster wird aber genügend groß sein, daß einige Schwefelatome über die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission deaktiviert werden. Es liegt auf der Hand, daß dieser Prozeß nicht in einer höhersubstituierten relaxierten *site* ablaufen sollte, wo CS und S genügend Raum haben, um vollständig zu SC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) ··· S(<sup>1</sup>D) bzw. SC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) ··· S(<sup>3</sup>P) zu dissoziieren. In einer zweifach substituierten oder einer noch energiereicheren *site* ist dieser Prozeß ohne weiteres denkbar (Abbildung 5.14).



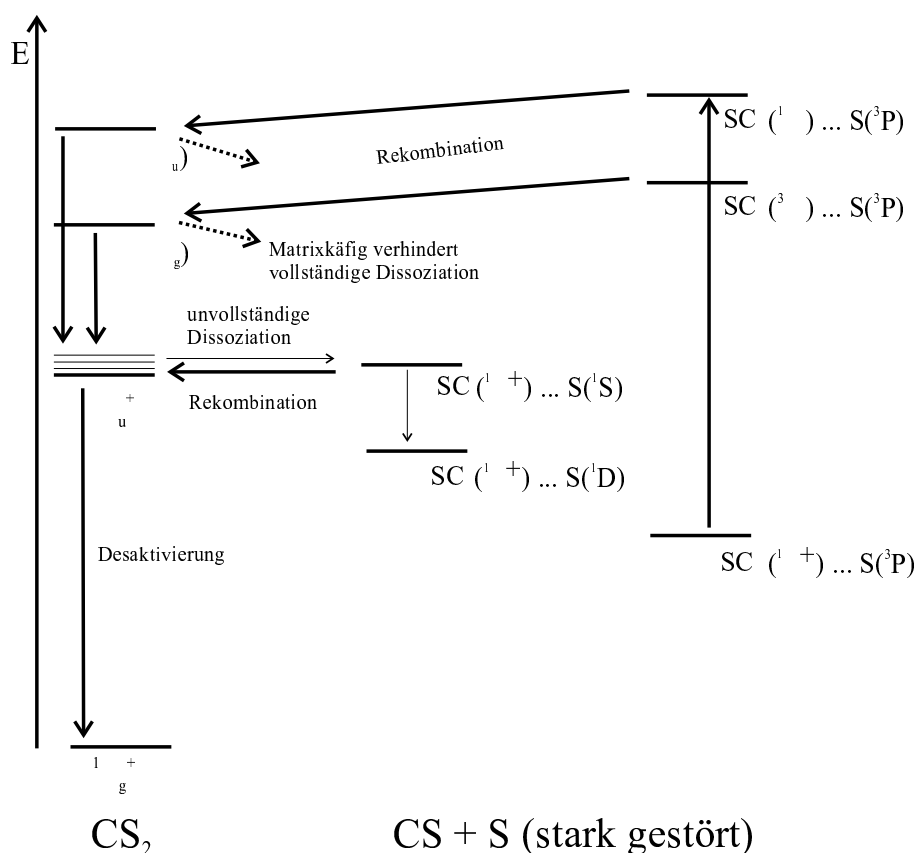


Abbildung 5.14: Möglicher Mechanismus des photochemisch induzierten Energietransfers in einer nichtrelaxierten *site*. Da die genauen Energiewerte für die gestörten Komplexe nicht bekannt sind, wurde auf das Einzeichnen von Zahlen verzichtet. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Potentialkurven weggelassen. Dicke durchgezogene Pfeile zeigen den Hauptkanal. Dünne durchgezogene Pfeile markieren den Nebkanal der unvollständigen Dissoziation in den  $SC(X^1\Sigma^+) \dots S(^1S)$ -Zustand mit anschließender  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission. Gestrichelte Pfeile deuten den Prozeß der vollständigen Dissoziation an, der in einer relaxierten *site* aus diesen Zuständen möglich ist, in einer nichtrelaxierten *site* aber nicht stattfindet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß CS<sub>2</sub> in mindestens zwei verschiedenen Einbaulagen nachgewiesen wird, die sich in dem Raum, den sie dem CS<sub>2</sub>-Molekül und dem Komplex bieten, erheblich unterscheiden. In bei-

den *sites* kann der photochemisch induzierte Energietransferprozeß stattfinden, aber nur in der nichtrelaxierten (wahrscheinlich zweifach substituierten) *site* ist der Prozeß nachweisbar, während er in der relaxierten *site* nicht detektierbar <sup>1</sup> ist.

### Der Energietransfer von CS( $B^1\Sigma^+$ ) auf S( $^3P$ )

Bei der Anregung in den CS( $B^1\Sigma^+$ )-Zustand bei 155,8 nm zeigt die S( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emission zwei gleichstarke Maxima bei 784 nm und 773,6 nm (Abbildung 5.11 e). Das kurzwellige Maximum wurde schon der gestörten S( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emission zugeordnet, während das langwellige der ungestörten Schwefelemission entspricht. Die Energie des CS( $B^1\Sigma^+$ )-Zustands unterscheidet sich nur wenig von derjenigen des S( $^3S$ )-Zustands (Abbildung 5.10 oben), so daß angenommen werden kann, daß der Energietransfer zwischen diesen Zuständen einem resonanten Mechanismus folgt. Dies wird durch die Tatsache untermauert, daß die S( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emission nach Anregung in den CS( $B^1\Sigma^+$ )-Zustand viel stärker als beim nichtresonanten photochemisch induzierten Energietransfer ist. Folgende resonante Energietransferprozesse müssen diskutiert werden.

- Der radiative „triviale“ Prozeß
- Der DEXTER-Prozeß
- Der FÖRSTER-Prozeß

Der radiative Prozeß kann leicht über den Vergleich der Bandenform der S( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emission nach CS( $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ )-Anregung und Direktanregung des Schwefels (Abbildung 5.11 e und c) ausgeschlossen werden. Die

---

<sup>1</sup>„nicht detektierbar“ im Zusammenhang mit dem photochemisch induzierten Energietransfer bedeutet hier und im folgenden *ausschließlich*, daß der Energietransfer nicht über die S( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emission nachgewiesen werden kann. Es bedeutet *nicht*, daß der photochemisch induzierte Energietransfer nicht abläuft, da Schwefel während des Prozesses in den Zuständen S( $^1D$ ) und S( $^3P$ ) gebildet werden kann, die aber mittels Anregungs- oder Emissionsspektren keiner direkten Detektion zugänglich sind.

Direktanregung des Schwefels führt zur Emission *aller* Schwefelatome in jeglicher Einbaulage, d.h. es werden die Atome aus den VAN–DER–WAALS–Komplexen in der zweifach substituierten und aller anderen *sites* erfaßt. Zusätzlich werden auch Schwefelatome detektiert, die nach der CS<sub>2</sub>–Photolyse den Mutterkäfig verlassen haben. Sollte der Energietransferprozeß radiativ ablaufen, müßte die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Bande nach Anregung in den CS(B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Zustand dieselbe Form wie nach der Direktanregung des Schwefels haben. Der radiative Energietransfer ist nicht vom Donator–Akzeptor–Abstand abhängig, was bedeutet, daß er in allen Komplexen wie auch zwischen weiter entfernten Molekülen abläuft. Die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Bande würde demnach ungefähr die Häufigkeit der Schwefelatome in den einzelnen *sites*, wie dies bei der Schwefeldirektanregung der Fall ist, widerspiegeln.

Wie allerdings der Vergleich der Emissionen zeigt, besteht ein deutlicher Unterschied in der Bandenform bei der Direktanregung und bei der Dokumentation des Transferprozesses. Während sich bei der Direktanregung des Schwefelatoms das Maximum der Emission bei 784 nm mit einer Schulter bei 773,6 nm befindet, führt die CS(B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Anregung zu einer Angleichung der Intensität dieser beiden Banden. Offensichtlich spielt bei dem Mechanismus der Abstand von Donator und Akzeptor eine entscheidende Rolle. Damit bleibt zu diskutieren, ob es sich bei dem Prozeß um einen FÖRSTER oder einen DEXTER–Prozeß handelt.

Der FÖRSTER–Prozeß findet dann mit großer Effizienz statt, wenn die Übergänge D\* → D und A\* ← A große Oszillatorstärken aufweisen, was im allgemeinen für stark erlaubte Übergänge gilt. Dies ist für den vorliegenden Fall erfüllt. Der Übergang CS(B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) ist den Auswahlregeln der Punktgruppe C<sub>∞v</sub> zufolge erlaubt, ebenso ist dies der atomare Übergang S(<sup>3</sup>S ← <sup>3</sup>P). Weiterhin soll für einen effizienten FÖRSTER–Prozeß der Abstand zwischen D und A innerhalb des kritischen Radius, der durch die Größe der Übergangsmomente bestimmt wird, liegen. Der Abstand des Donators (CS) und des Akzeptors (S) ist in der Argonmatrix von der Einbaulage abhängig, in der sich der SC⋯S–Komplex befindet. Argon besitzt im Gitter eine kubisch–dichteste Kugelpackung mit einem Gitterabstand von 5,311 Å [28]. Der Abstand zweier zueinander nächstbenachbarter Argonatome beträgt 3,756 Å [28]. Mit diesen Zahlen läßt sich eine Abschätzung der Raumbefüllung

anspruchung der Komplexe in verschiedenen *sites* aufstellen [17]. In der zweifach substituierten *site* beträgt die zur Verfügung stehende Raumausdehnung  $r_{ZS}=7,97 \text{ \AA}$ . Für den  $\text{OC} \cdots \text{O}$ -Komplex wurden theoretische Berechnungen des VAN-DER-WAALS-Abstands in der Argonmatrix durchgeführt. Für die zweifach substituierte *site* wurde ein Abstand von  $r_{CO}=3,2 \text{ \AA}$  gefunden [17]. Für den  $\text{SC} \cdots \text{S}$ -Komplex sind keine Zahlen bekannt, allerdings kann davon ausgegangen werden, daß sich der Abstand aufgrund des größeren Platzbedarfs der Fragmente CS und S noch einmal erheblich verringert.

Die oben genannten Werte zeigen, daß nicht nur der Energietransfer nach FÖRSTER, sondern auch nach DEXTER im Bereich des Möglichen ist. Der Abstand von CS und S liegt innerhalb der für diesen Prozeß gültigen Reichweite ( $5\text{--}10 \text{ \AA}$ ). Eine Unterscheidung zwischen beiden Prozessen wäre eindeutig nur nach dem Abstandskriterium (d.h. bei Abständen  $> 10 \text{ \AA}$ ) oder aber über die Oszillatorstärken der Übergänge möglich. Die Form der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Bande zeigt zwar, daß der Energietransferprozeß bei kürzeren Abständen eindeutig effizienter als bei größeren ist (Abnahme der  $784 \text{ nm}$ -Intensität, die dem *ungestörten* Schwefelatom zugeordnet wurde gegenüber der  $784 \text{ nm}$ -Intensität nach  $\text{S}(^3\text{S} \leftarrow ^3\text{P})$ -Anregung), dieser experimentelle Befund läßt sich aber innerhalb dieser kleinen VAN-DER-WAALS-Abstände mit beiden Mechanismen vereinbaren.

Es kann zusammengefaßt werden, daß die Anregung in den  $\text{CS}(\text{B}^1\Sigma^+)$ -Zustand zur  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission mit Maxima gleicher Intensität bei  $773,6 \text{ nm}$  und bei  $784 \text{ nm}$  führt. Der Energietransferprozeß ist resonanter, aber nicht radiativer Natur. Eine Unterscheidung, ob es sich um einen FÖRSTER- oder aber um einen DEXTER-Prozeß handelt, ist anhand der experimentellen Daten nicht möglich.

### Energietransfer von $\text{CS}(\text{C}^1\Sigma^+)$ und $\text{CS}(\text{E}^1\Pi)$ auf $\text{S}(^3\text{P})$

Der Energietransfer nach Anregung in die Zustände  $\text{CS}(\text{C}^1\Sigma^+)$  und  $\text{CS}(\text{E}^1\Pi)$  führt zu einer starken  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission mit einem Maximum bei  $784 \text{ nm}$  und einer schwach ausgeprägten Schulter bei  $773,6 \text{ nm}$  (Abbildung 5.11 b und a). Es ist deutlich, daß diese Emissionen große Ähnlichkeit mit der Emission nach der Direktanregung des Schwefelatoms in den  $\text{S}(^3\text{S})$ -Zustand

besitzen. Hierbei muß allerdings bedacht werden, daß bei diesen hohen Anregungsenergien ein großer Teil der Schwefelemission aus der Photolyse von CS<sub>2</sub> stammt und somit weder das Resultat der Direktanregung noch des Energietransferprozesses ist. Da aufgrund dieses zusätzlichen Prozesses die Bande der rein aus dem Energietransfer stammenden Emission überdeckt ist, fehlt eine wichtige Informationsquelle zur Charakterisierung der Energieübertragung. Aufschlußreicher ist daher eine Diskussion des Anregungsspektrums bei Beobachtung der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission, die zu den ausgeprägt scharfen Banden bei 133,0 nm und 143,0 nm führt.

Der Vergleich der beiden Spektren in Abbildung 5.15 zeigt deutlich, daß die CS–Banden, die durch Detektion der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission aufgenommen wurden, um ca. 2 nm kurzwellig verschoben sind. Dies deutet erneut auf eine Wechselwirkung zwischen dem CS–Molekül und dem S–Atom während des Energietransfers hin, die das spektroskopische Verhalten der Spezies empfindlich beeinflusst. Daß die Verschiebung nicht auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen ist, kann anhand der Argon–Excitonenbande gezeigt werden. Ihre Lage bleibt in beiden Spektren unverändert bei 105 nm.

Der Energietransfer ist wahrscheinlich resonanter Natur, ob er aber radiativen oder nichtradiativen Ursprungs ist, läßt sich ohne weitere Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften des CS–Moleküls nicht entscheiden. Ein radiativer Übergang direkt aus den Zuständen CS(C<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) und CS(E<sup>1</sup>Π) in den CS–Grundzustand ist unwahrscheinlich, da es sich um hochangeregte elektronische Zustände handelt. Bekanntermaßen erfolgt die strahlungslose Desaktivierung mittels *internal conversion* oder *intersystem crossing* schneller als die Fluoreszenz, so daß es zu einer Desaktivierung kommt, bevor das Molekül Strahlung emittieren kann. Eine wahrscheinliche Möglichkeit des Energietransfers ist, daß das Molekül bis in den CS(B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) desaktiviert wird und anschließend demselben Reaktionspfad wie nach der direkten Anregung in den CS(B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Zustand folgt. Der Transfer wird dann entsprechend mit dem FÖRSTER– oder DEXTER–Modell erklärt.

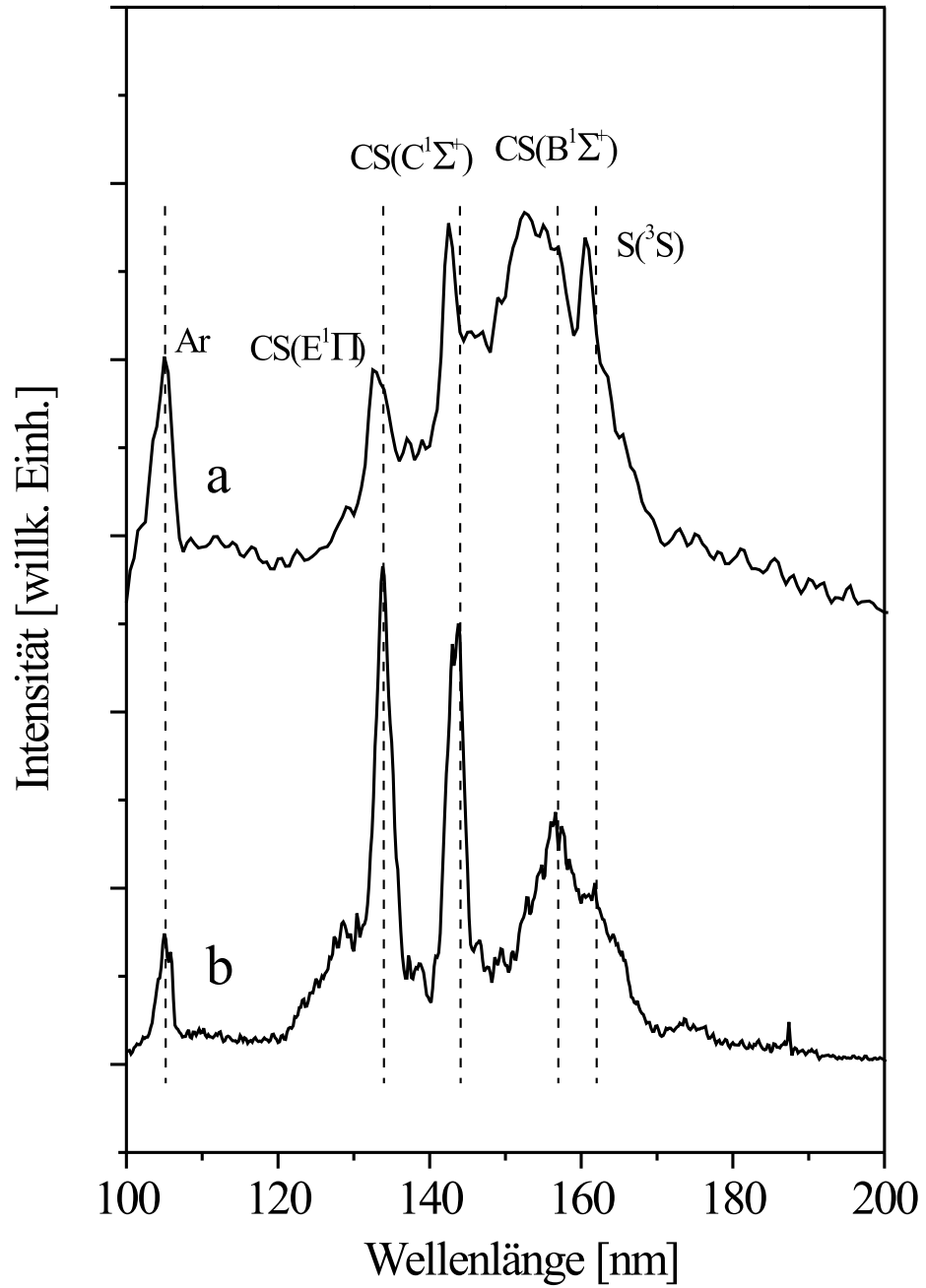


Abbildung 5.15: <sup>a</sup> Anregungsspektrum bei Beobachtung der  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission (785 nm). <sup>b</sup> Anregungsspektrum bei Beobachtung der  $CS(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission (364 nm).

### Energietransfer von S(<sup>3</sup>S) auf CS(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)

Nach der Anregung des Schwefels in den S(<sup>3</sup>S)–Zustand bei 160,8 nm sind die CS(a<sup>3</sup>Π → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Banden detektierbar. Da diese Emission aber nicht nur aus dem Energietransfer, sondern auch aus der CS–Direktanregung in den energetisch naheliegenden CS(B<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Zustand bei 157 nm stammt, ist ein bei Beobachtung der CS(a<sup>3</sup>Π → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)–Banden aufgenommenes Anregungsspektrum wesentlich aussagekräftiger (Abbildung 5.15 b). Wie der Vergleich der beiden Spektren in Abbildung 5.15 zeigt, ist die S–Atom–Bande bei der Detektion der CS–Banden wesentlich schwächer ausgeprägt, als wenn die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission beobachtet wird. Zusätzlich ist die Bande langwellig verschoben. Dies zeigt, daß eine merkliche Wechselwirkung zwischen S und

Energietransfer	Typ
CS(A <sup>1</sup> Π) → S( <sup>3</sup> P) [ZS]	nichtresonant, photochemisch induziert über CS <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ), schwach detektierbar
CS(A <sup>1</sup> Π) → S( <sup>3</sup> P) [HS]	nichtresonant, photochemisch induziert über CS <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ), nicht detektierbar
CS(B <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) → S( <sup>3</sup> P)	FÖRSTER– oder DEXTER–Prozeß: CS(B <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> → X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) und S( <sup>3</sup> S ← <sup>3</sup> P)
CS(C <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) → S( <sup>3</sup> P)	Desaktivierung zu CS(B <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ), anschließend FÖRSTER– oder DEXTER–Prozeß
CS(E <sup>1</sup> Π) → S( <sup>3</sup> P)	Desaktivierung zu CS(B <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ), anschließend FÖRSTER– oder DEXTER–Prozeß
S( <sup>3</sup> S) → CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )	warsch. FÖRSTER– oder DEXTER–Prozeß

*Tabelle 5.5:* Klassifizierung der Energietransferprozesse im VAN–DER–WAALS–Komplex SC···S. ZS: zweifach substituierte, nichtrelaxierte Einbaulage. HS: Höher als zweifach substituierte, relaxierte Einbaulage.

CS während des Energietransfers stattfindet. Die Effizienz des Energietransferprozesses ist nicht gut abschätzbar, da die Schwefelbande zu einem großen Teil von der  $\text{CS}(\text{B}^1\Sigma^+)$ -Bande überdeckt wird. Der spektrale Überlapp der beiden Banden ist ein deutliches Indiz dafür, daß der Energietransfer nach einem resonanten Mechanismus abläuft. Da es sich bei  $\text{S}(^3\text{S})$  um einen höher angeregten Zustand des Schwefels handelt, ist es wahrscheinlich, daß der Prozeß nichtstradiativ, d.h wie im Fall des Energietransfers von  $\text{CS}(\text{B}^1\Sigma^+)$  auf  $\text{S}(^3\text{P})$  nach einem FÖRSTER- oder DEXTER-Mechanismus erfolgt.

Tabelle 5.5 faßt noch einmal alle Energietransferprozesse, die im  $\text{SC}\cdots\text{S}$ -VAN-DER-WAALS-Komplex ablaufen, zusammen.

## 5.3 OCS-Experimente

In diesem Kapitel werden die nach der OCS-Photolyse ablaufenden Energietransferprozesse vorgestellt. Besonders wird dabei untersucht, ob ein photochemisch induzierter Energietransfer unter OCS-Rekombination, wie im Fall des  $\text{CO}_2$ -Moleküls, möglich ist und welche Rolle die energetische Lage des  $\text{OCS}(^1\Sigma^+)$ -Zustands bei einem solchen Prozeß spielt.

### 5.3.1 Photolyse von OCS

Die Photolyse von OCS erfolgt während der Aufnahme von Anregungsspektren zwischen 200 und 100 nm und wird über die Detektion der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission bei 784 nm verfolgt (Abbildung 5.16). OCS wird anhand der breiten und schwach strukturierten Bande bei 152,5 nm und der sehr scharfen Bande bei 145,0 nm identifiziert. Durch Vergleich mit dem Gasphasenspektrum [35, 101] und dem in Ar-Matrix gemessenen Anregungsspektrum bei Beobachtung der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission [102] wird der kurzwellige Bereich (144–153 nm) der 152,0 nm-Bande dem  $\text{OCS}(^1\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergang [103] und der längerwellige Abschnitt (156–172 nm) dem  $\text{OCS}(^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergang zugeordnet.

Die 145,0 nm-Bande wird dem  $\text{OCS}(\text{E}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergang, einer  $\pi \rightarrow \text{ns}$ -RYDBERG-Anregung, zugeordnet [104–106]. TAYLOR et al. beobachteten dieses Signal in der Ar-Matrix bei ca. 137 nm und in der Kr-Matrix bei



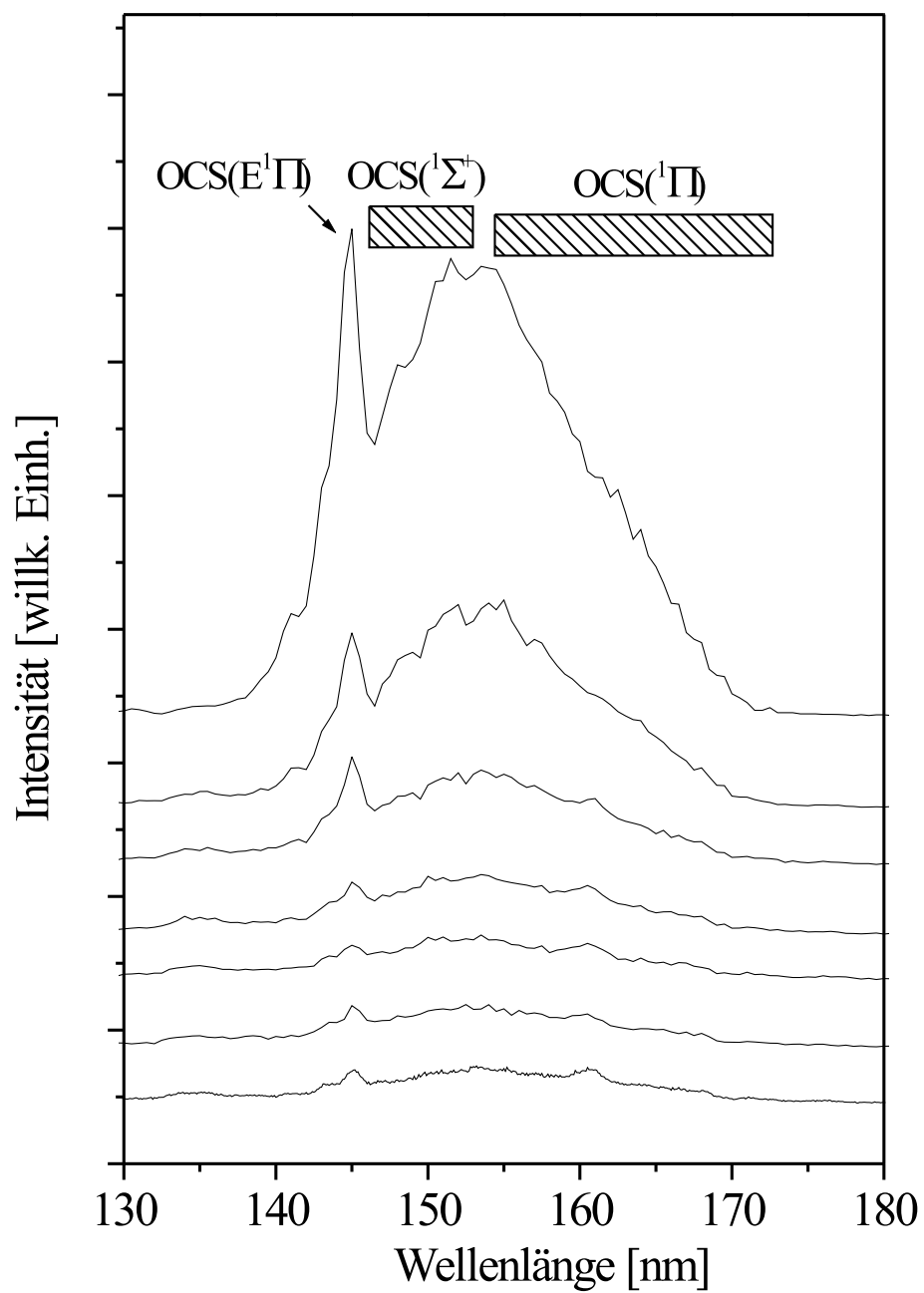


Abbildung 5.16: Anregungsspektren bei Beobachtung der  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission (784 nm). Die Spektren sind von oben nach unten mit zunehmender Photolyse-dauer gezeigt.

145 nm [102]. Die Beobachtung, daß der Übergang in dieser Arbeit bei 145 nm detektiert wurde, kann auf unterschiedliche Abscheidungsbedingungen zurückgeführt werden, da RYDBERG-Übergänge im allgemeinen eine stark von der Umgebung abhängige Lage aufweisen.

Der Vergleich zweier Spektren zu Beginn der Photolyse und nach einer Bestrahlungszeit von einigen Stunden (Abbildung 5.17) zeigt eine erhebliche Abnahme der OCS-Banden, sowie die Ausbildung der schon bei den CS<sub>2</sub>-Experimenten erläuterten scharfen S(<sup>3</sup>S)-Bande bei 160,5 nm. Weitere Banden werden im Bereich von 125 bis 140 nm detektiert. Diese Banden sind wahrscheinlich CT-Übergängen von Sauerstoff [91] oder einem Schwefelübergang [107] zuzuordnen.

Die Photolyse von OCS führt zur S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-[108] und zur S(<sup>1</sup>S → <sup>3</sup>P)-Emission [36]. Beide Übergänge können in dieser Arbeit beobachtet werden; die S(<sup>1</sup>S → <sup>3</sup>P)-Emission ist in Abbildung 5.18 gezeigt, die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission in Abbildung 5.19. Energetisch ist die Bildung von Schwefel im S(<sup>1</sup>D)- und im S(<sup>3</sup>P)-Zustand ebenfalls erlaubt; mit dem experimentellen Aufbau ist der Nachweis des Schwefels in diesen Zuständen wegen fehlender Emissionen allerdings nicht möglich. In der Gasphase wurde die Existenz beider Zustände nach OCS-Photolyse postuliert [109]. Die CASSCF-Potentialkurven der unteren OCS-Singulettzustände als Funktion des OC···S-Abstands zeigt Abbildung 5.20 [110].

Die aus der OCS-Photolyse stammende S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission zeigt mit fortschreitender Dauer eine starke Abnahme der Intensität (Abbildung 5.19 a-c). Die Ursache dafür liegt in der von der Dissoziation herrührenden Reduktion der Anzahl der zur Verfügung stehenden OCS-Moleküle mit zunehmender Photolysedauer. Die Bande der S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission zeigt die schon aus den CS<sub>2</sub>-Experimenten bekannte und von ZOVAL und APKARIAN nach H<sub>2</sub>S-Photolyse [49] beobachtete Struktur. Dort wurden die Emissionsmaxima der beiden *sites* bei ca. 780 nm und 792 nm detektiert. Die Blauverschiebung der Emissionsmaxima in den OCS-Experimenten um 3-4 nm (*site* I: 770 (OCS)/774 nm (CS<sub>2</sub>); *site* II: 781 /784 nm) gegenüber den CS<sub>2</sub>-Experimenten ist wahrscheinlich das Resultat eines Umgebungseffekts.

Darüber hinaus wird bei der OCS-Photolyse das SO-Molekül, das im Anregungsspektrum an der SO(D<sup>1</sup>Π)-Bande (Abbildung 5.21 oben) und in

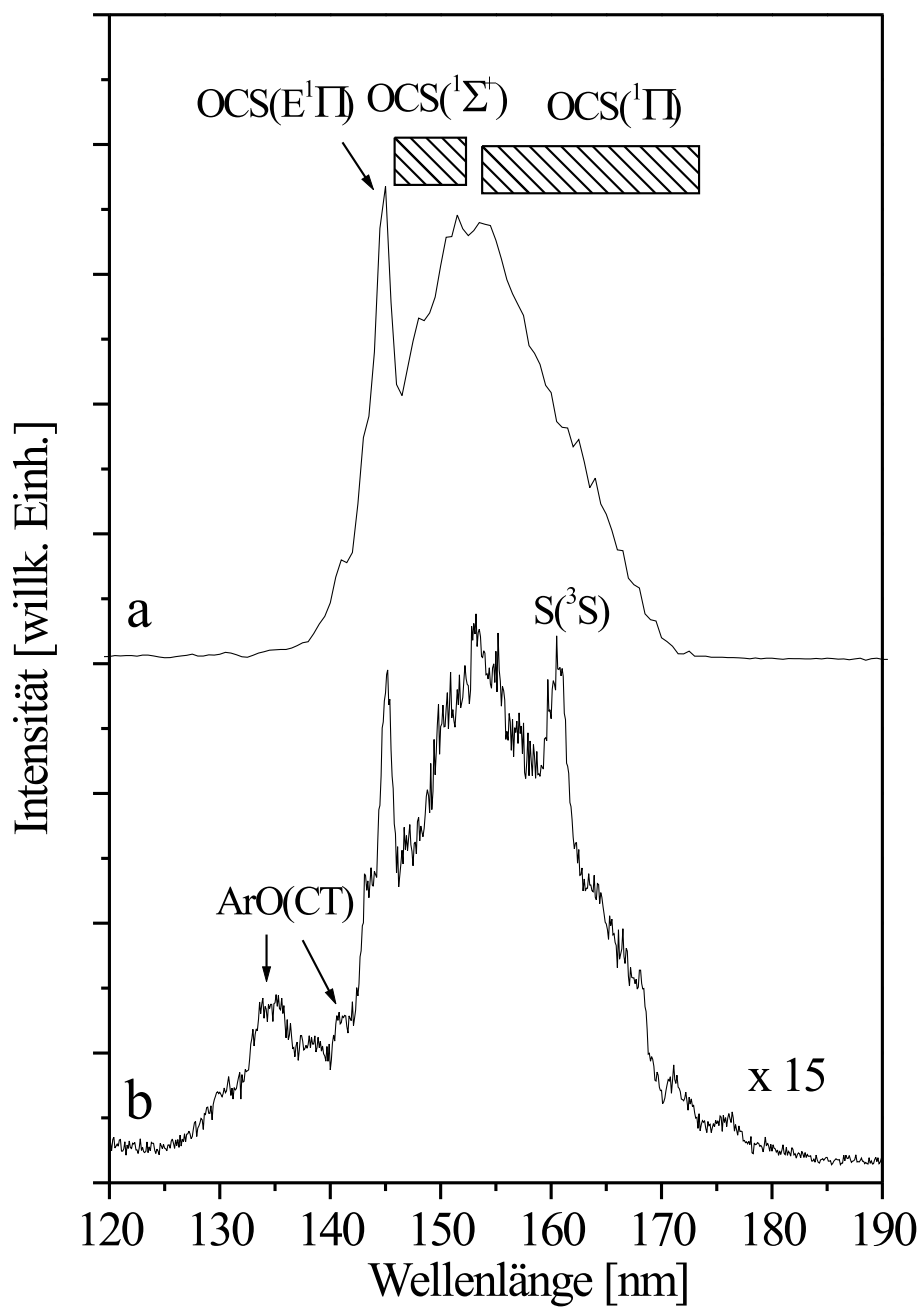


Abbildung 5.17: Anregungsspektren bei Beobachtung der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission (784 nm). <sup>a</sup> Anregungsspektrum zu Beginn der Photolyse. <sup>b</sup> Anregungsspektrum nach der Photolyse.

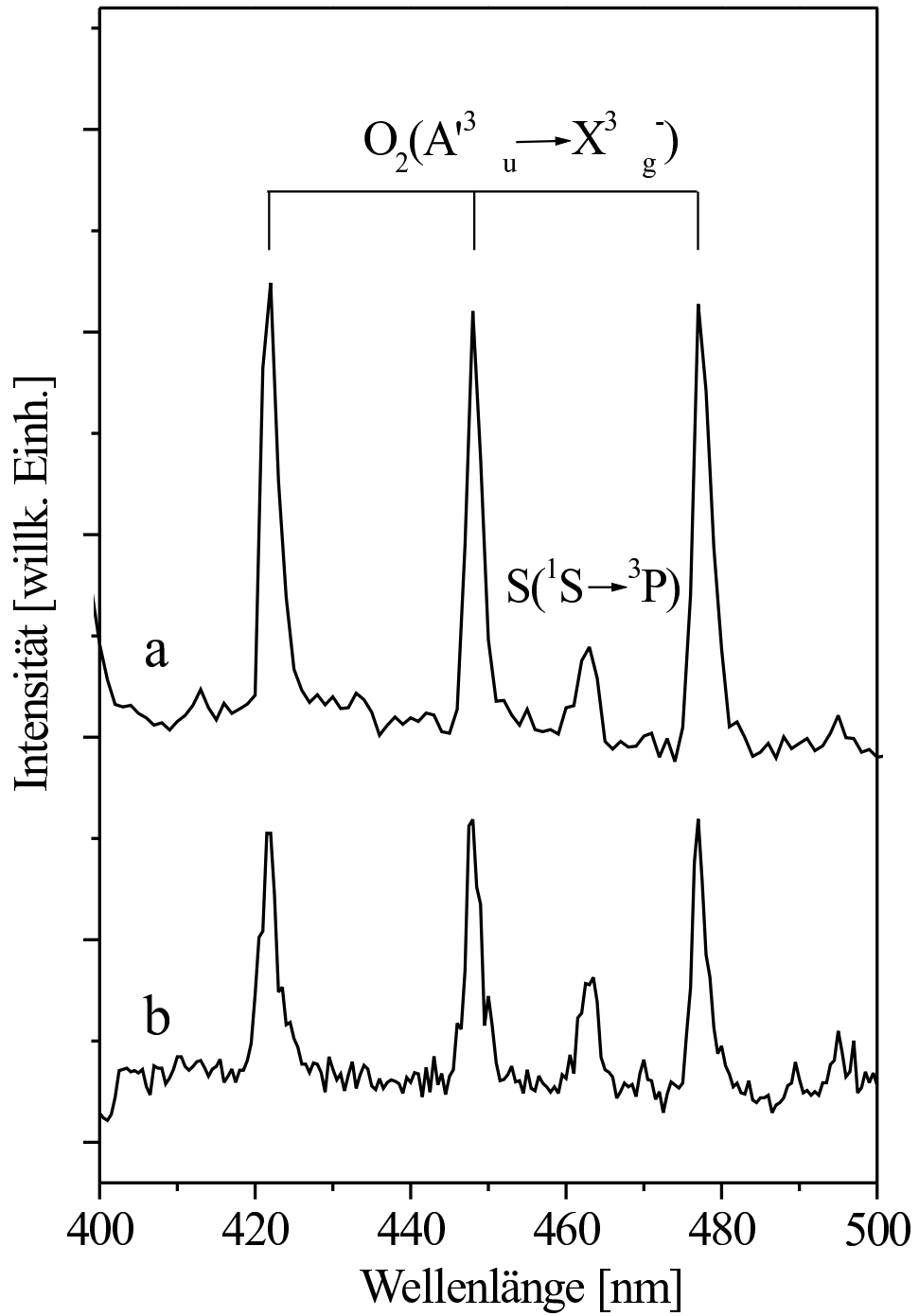


Abbildung 5.18: Die  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^3\text{P})$ -Bande. <sup>a</sup> Anregung in  $\text{OCS}(^1\Sigma^+ / ^1\Pi)$  bei 154,0 nm. <sup>b</sup> Anregung in  $\text{S}(^3\text{S})$  bei 160,8 nm.

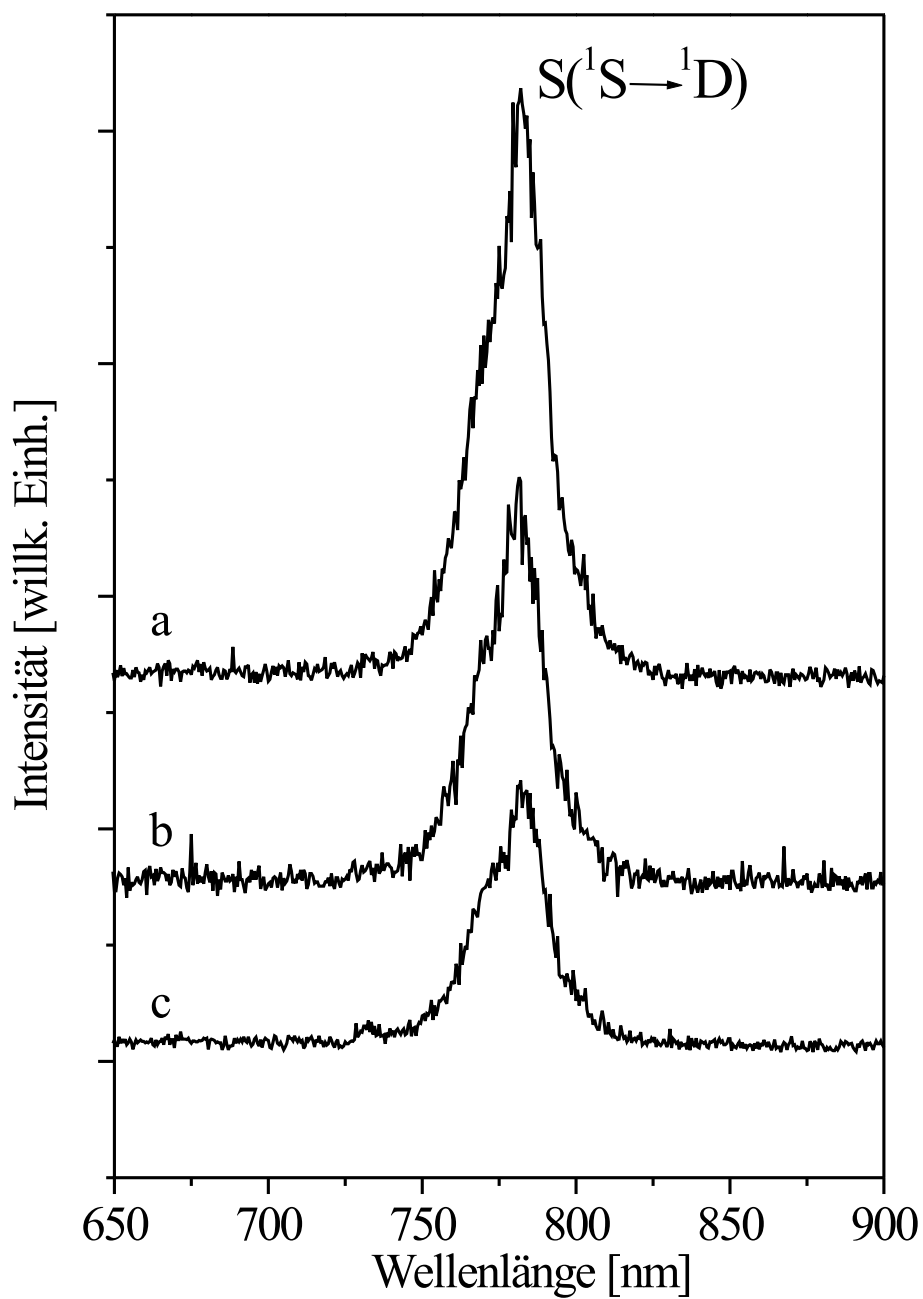


Abbildung 5.19: S( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emissionsspektren mit fortschreitender Photolyse-  
dauer (von oben nach unten). Anregung in OCS( $E^1\Pi$ ) bei 145,0 nm.

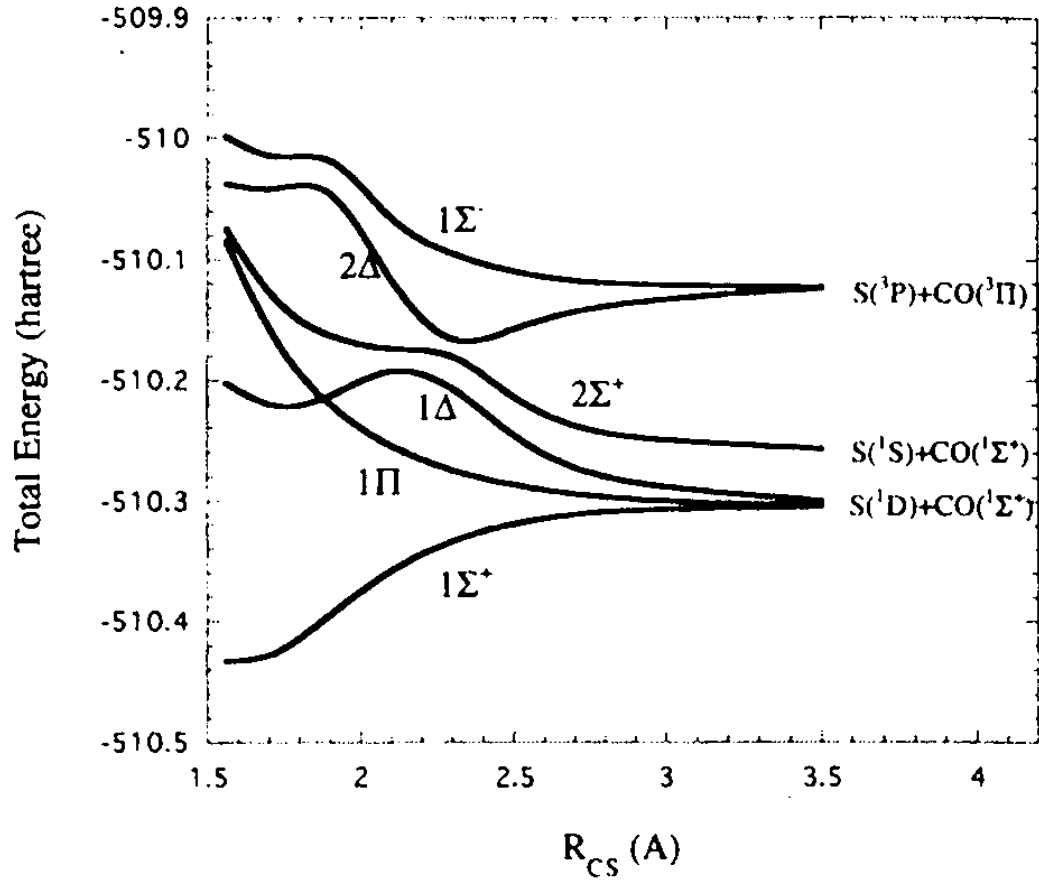


Abbildung 5.20: CASSCF-Kurven der Singulettzustände von OCS als Funktion des S-Atomabstands bei  $R_{CO}=1,16$  Å [110].

Emission anhand des  $SO(c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta)$ -Übergangs identifiziert wird (mitte), gebildet. Die Thermolumineszenz von SO (unten), die ebenfalls dem  $SO(c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta)$ -Übergang zugeordnet wird [111, 112], ist gegenüber dem mit Synchrotronlicht induzierten Übergang langwellig verschoben.

### Einbaulagen von OCS

Die Photodissoziation von OCS in der Argonmatrix ist von ANDERSON und WINN mittels IR-Spektroskopie eingehend untersucht worden [73]. Die Ergebnisse sind im folgenden kurz zusammengefaßt. OCS nimmt den Autoren

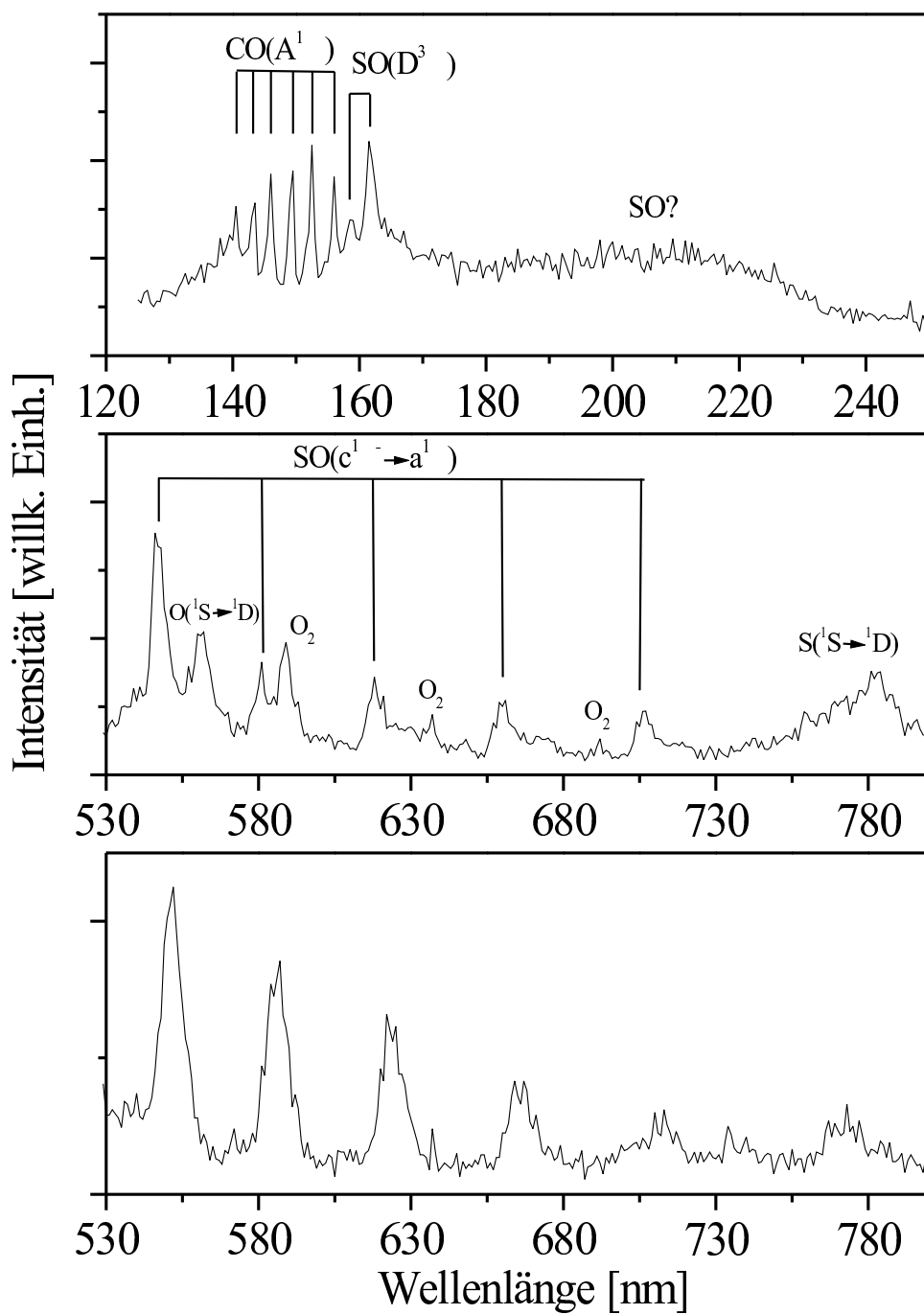


Abbildung 5.21: Oben: Anregungsspektrum, Detektion bei Beobachtung der  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ -Emission (618 nm). Mitte:  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ -Emission, Anregung in  $\text{SO}(\text{D}^1\Pi)$  mit 158,6 nm. Unten:  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ -Thermolumineszenz beim Erwärmen der Ar-Matrix.

zufolge in der Argonmatrix zwei unterschiedliche zweifach substituierte *sites* ein [70]. In der sogenannten „kristallinen“ *site* ist die Molekülrotation von OCS durch das Gitter stark behindert, eine Translationsbewegung ist aber bis zu einem gewissen Grad möglich. Die „amorphe“ *site* wird zu ca. 25% besetzt und weist eine kompaktere Anordnung auf. Eine EXAFS-Studie führt zu dem Ergebnis, daß die Argonatome einen mittleren Abstand von 3,78 Å zum Schwefelatom aufweisen [113].

Die OCS-Photolyse resultiert in zwei verschiedenen Anordnungen von CO und S. In der ersten Geometrie liegen CO und S im ursprünglichen OCS-Käfig vor und formen den OC $\cdots$ S-VAN-DER-WAALS-Komplex. Die zweite Geometrie zeichnet sich dadurch aus, daß sich ein Ar-Atom in den vorhandenen Platz zwischen CO und S schiebt und die Fragmente effektiv voneinander separiert. Dies ist mit dem Verlassen eines der beiden Produkte aus dem OCS-Mutterkäfig gleichzusetzen.

### 5.3.2 Energietransfer im OC $\cdots$ S-Komplex

Der Energietransfer von CO auf S wird erst in sehr verdünnten OCS-Matrizen beobachtet, da die breite OCS( $^1\Sigma^+ / ^1\Pi$ )-Bande die in diesem Bereich sonst problemlos zu detektierenden CO( $A^1\Pi$ )-Banden überdeckt. Dennoch resultiert die Detektion bei Beobachtung der S( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emission auch unter diesen experimentellen Bedingungen nur in *äußerst* schwachen CO( $A^1\Pi$ )-Banden (Abbildung 5.22 a). Da die Experimente zeigen, daß OCS effizient zu CO und S photolysiert wird, spricht diese Beobachtung für einen nur schwach ausgeprägten Energietransfer von CO( $A^1\Pi$ ) auf S( $^3P$ ). Dies ist, verglichen mit den CS<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Experimenten, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die energetische Lage des  $^1\Sigma_u^+$ -Zustands dieser Moleküle der bestimmende Faktor des Energietransfers ist, zunächst verwunderlich. Der an einem photochemisch induzierten Energietransfer in OCS entsprechend beteiligte  $^1\Sigma^+$ -Zustand befindet sich wie der CO<sub>2</sub>( $^1\Sigma_u^+$ )-Zustand deutlich über dem thermodynamischen Schwellenwert der Fragmente CO( $X^1\Sigma^+$ ) und S( $^1S$ ) (5,78 eV [36]). Eine energetische Hemmung des Transfers wie in CS<sub>2</sub> ist demnach ausgeschlossen. Es stellt sich also die Frage, warum die den Energietransfer dokumentierenden Banden trotz dieser unter energetischen



Gesichtspunkten guten Voraussetzungen nur schwach zu detektieren sind. Die Vermutung liegt nahe, daß Gittereffekte der Matrix einen Einfluß auf die Häufigkeit der  $\text{OC} \cdots \text{S}$ -Bildung haben.

Der Vergleich der  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Banden, die bei Beobachtung der  $\text{S}({}^1\text{S} \rightarrow {}^1\text{D})$ -Emission (Abbildung 5.22 a), den CAMERON-Banden nach OCS-Photolyse (Spektrum b) und den CAMERON-Banden einer *reinen*  $\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrix (Spektrum c) aufgenommen werden, zeigt überraschenderweise keine Verschiebung der Bandenmaxima, die entsprechend den  $\text{CS}_2$ -Ergebnissen auf eine  $\text{CO}/\text{S}$ -Wechselwirkung hindeutet. An den verbreiterten  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Banden bei Detektion des Energietransfers (Spektrum a) ist allerdings ein Umgebungseffekt des Schwefelatoms auf das  $\text{CO}$ -Molekül eindeutig abzulesen. Die Tatsache, daß diese Verbreiterung nicht eintritt, wenn die  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow {}^1\Sigma^+)$ -Emission detektiert wird, bestätigt die Ergebnisse von ANDERSON und WINN, daß  $\text{CO}$  nach OCS-Photolyse in der Matrix sowohl als  $\text{OC} \cdots \text{S}$ -Kontaktkomplex als auch isoliert vorliegt. Da die  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Banden, die bei Detektion der  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission nach OCS-Photolyse aufgenommen werden (Spektrum b), denen einer reinen  $\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrix (Spektrum c) gleichen, kann davon ausgegangen werden, daß der weitaus größte Teil der  $\text{CO}$ -Moleküle nicht mit der Umgebung wechselwirkt. Die Moleküle besetzen entweder eine eigene Kavität oder befinden sich mit dem Schwefelatom in einer *site*, in der der Abstand der beiden Spezies so groß ist, daß nicht mehr von einem VAN-DER-WAALS-Komplex im eigentlichen Sinne gesprochen werden kann.

Die Analyse der  $\text{S}({}^1\text{S} \rightarrow {}^1\text{D})$ -Emission ist weniger aufschlußreich. So zeigt die  $\text{S}({}^1\text{S} \rightarrow {}^1\text{D})$ -Emission unabhängig davon, ob in  $\text{OCS}(\text{E}^1\Pi)$  (Abbildung 5.23 a),  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$  (Spektrum b), oder  $\text{S}({}^3\text{S})$  (Spektrum c) angeregt wird, keinen Unterschied in der Form der Bande und der Lage der *site*-Maxima. Dies ist vor allem der Tatsache zuzuschreiben, daß gleichzeitig mit der Anregung in den  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ - oder den  $\text{S}({}^3\text{S})$ -Zustand in erheblichem Maße die ebenfalls zur  $\text{S}({}^1\text{S} \rightarrow {}^1\text{D})$ -Emission führende OCS-Photolyse induziert wird. Die aus diesem Prozeß herrührende Emission überdeckt die aus dem Energietransfer stammende  $\text{S}({}^1\text{S} \rightarrow {}^1\text{D})$ -Emission.

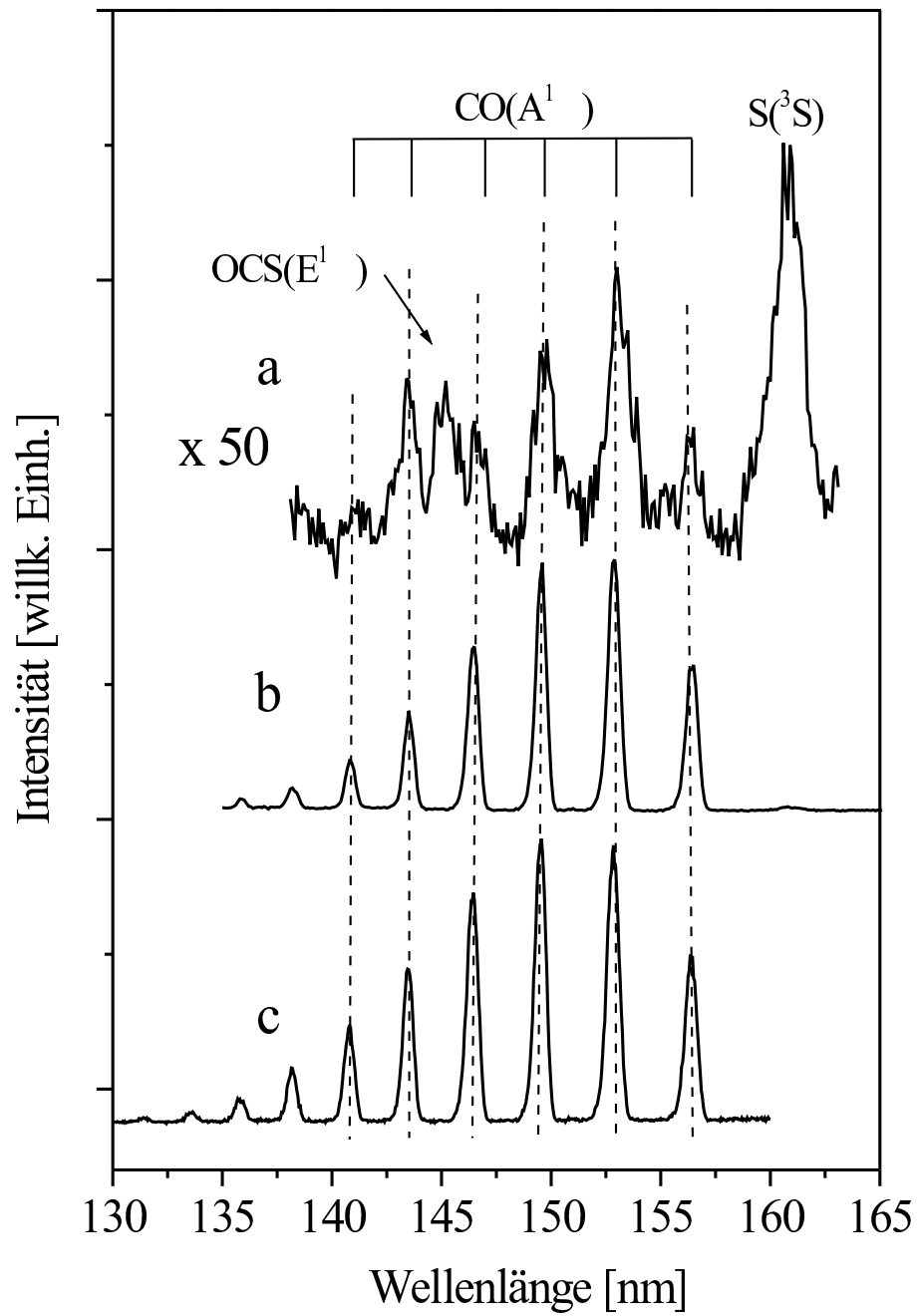


Abbildung 5.22:  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Banden. <sup>a</sup> OCS/Ar-Matrix, Emission: 781 nm,  $\text{S}(\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ . <sup>b</sup> OCS/Ar-Matrix, Emission: 220 nm,  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ . <sup>c</sup> Reine CO/Ar-Matrix, Emission: 220 nm,  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ .

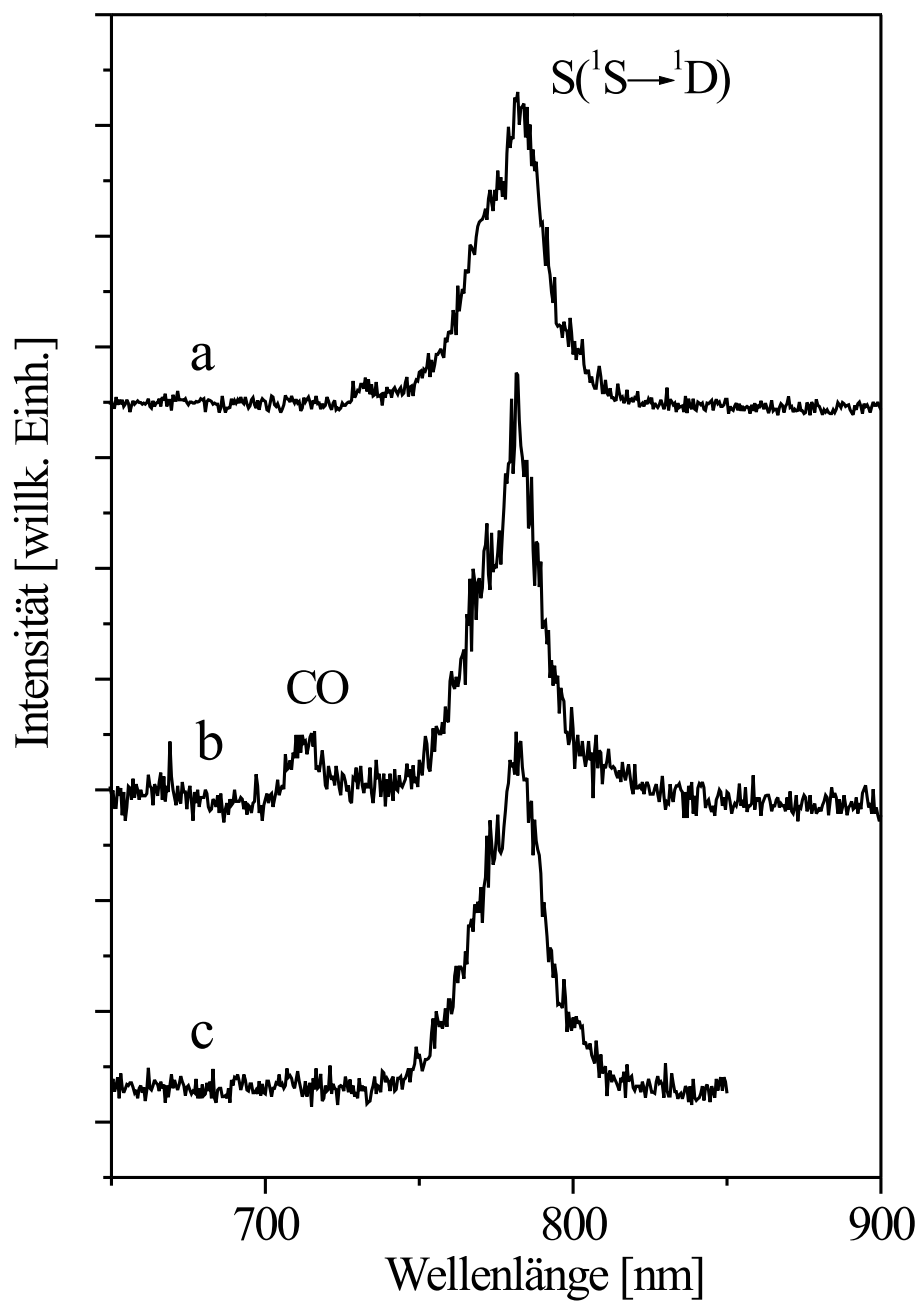


Abbildung 5.23:  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission nach Anregung verschiedener Spezies. <sup>a</sup>  $OCS(E^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ , Anregung: 145,0 nm. <sup>b</sup>  $CO(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ , Anregung: 149,5 nm. <sup>c</sup>  $S(^3S \leftarrow ^3P)$ , Anregung: 160,8 nm.

### Ausschluß eines resonanten Energietransfermechanismus

Ein resonanter Energietransfermechanismus, der wegen der energetische Nähe der  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Banden zur  $\text{S}(^3\text{S})$ -Bande in Betracht gezogen werden muß, kann über den Vergleich der in Abbildung 5.22 gezeigten Spektren ausgeschlossen werden. Auf der einen Seite wären bei einem resonanten Transfer die  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Banden (Spektrum a) stärker zu detektieren, da *alle* Arten von CO, also auch die Mehrzahl der isoliert vorliegenden Moleküle, beteiligt wären. Darüber hinaus wären die  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Banden nicht verbreitert, da resonante Transferprozesse auch zwischen nicht miteinander wechselwirkenden Spezies in verschiedenen Kavitäten ablaufen. Ausgenommen davon ist der DEXTER-Mechanismus, der nur innerhalb von VAN-DER-WAALS-Komplexen abläuft. Dieser Mechanismus kann daher an dieser Stelle nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Werden die bei  $\text{CS}_2$  und  $\text{CO}_2$  gewonnenen Ergebnisse aber auf OCS übertragen, ist nicht einzusehen, warum der Energietransfer nicht auch ausschließlich photochemisch induziert ablaufen sollte.

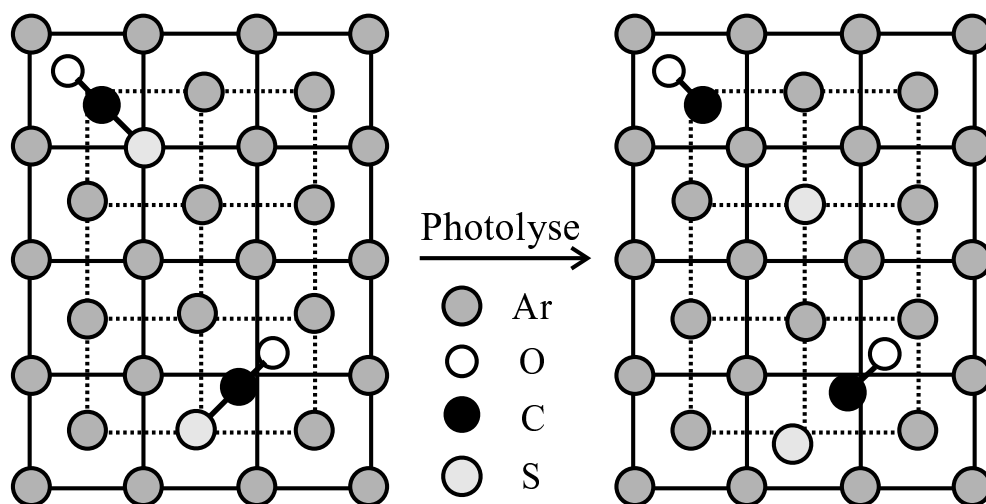


Abbildung 5.24: Photolyse von OCS zu  $\text{CO} + \text{S}$  und  $\text{OC}\cdots\text{S}$ . Oben: CO und S liegen nach der Photolyse isoliert vor; das Schwefelatom hat den Mutterkäfig verlassen. Unten: CO und S befinden sich als  $\text{OC}\cdots\text{S}$ -Komplex in einer Kavität.

Es kann also zunächst das Fazit gezogen werden, daß die Mehrzahl der CO-Moleküle nach der Photolyse die spektroskopischen Eigenschaften iso-

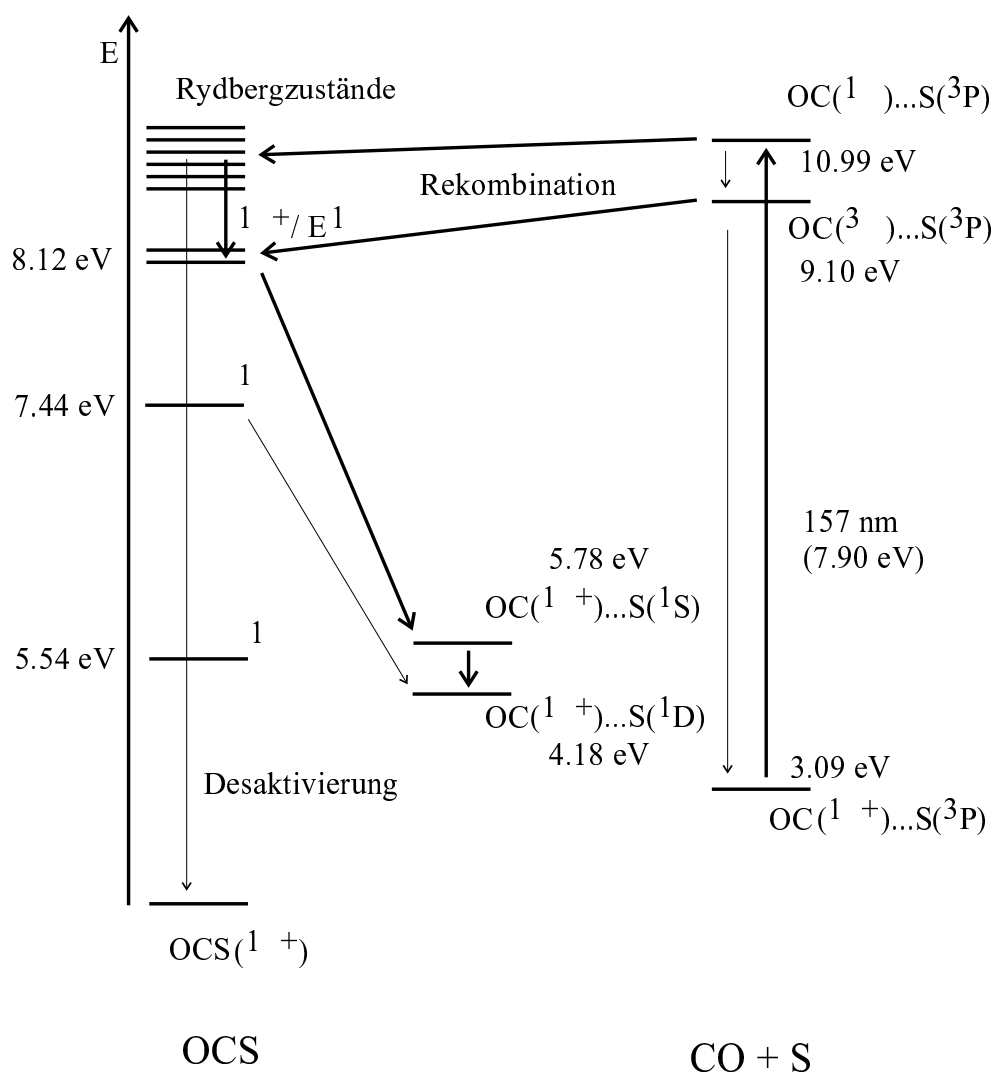


Abbildung 5.25: Ein möglicher Mechanismus für den photochemisch induzierten Energietransfer in  $\text{OC}\cdots\text{S}$  nach  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Anregung (dick gezeichnete Pfeile). Die RYDBERG-Zustände [101] sind nur schematisch eingezeichnet. Die Energien für OCS stammen aus Lit. [35], die für  $\text{OC}\cdots\text{S}$  aus Lit. [36].

lierter Spezies aufweisen. Ein Grund für die effektive Trennung der Fragmente ist die Bewegung eines Argonatoms durch Gitterrelaxation in einen freien Platz zwischen CO und S (Abbildung 5.24). Dieser von ANDERSON und WINN gefundene Prozeß [70, 73] ist in einer zweifach oder höher sub-

stituierten Einbaulage nicht nur für OCS, sondern auch für CS<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> denkbar. Bei CS<sub>2</sub> kann allerdings erwartet werden, daß die vollständige Separation wegen der Größe der Photolyseprodukte und des damit verbundenen geringeren intermolekularen Abstands, der für den Einschub eines Ar-Atoms zur Verfügung steht, weniger häufig als beispielsweise bei CO<sub>2</sub> abläuft. Bei diesem relativ kleinen Molekül wird das Argongitter ohne weiteres wie im Fall von OCS relaxieren können. Darüber hinaus besitzen die S-Atome nach der Dissoziation wegen der niedrigeren Dissoziationsenergie [36] bei gleicher Photolyseenergie eine größere Translationsenergie als nach der CS<sub>2</sub>-Photolyse. Entsprechend können in den OCS-Experimenten mehr S-Atome den Ar-Potentialwall überwinden und den Käfig verlassen. Die Bildung von SC $\cdots$ S-Komplexen ist aus diesem Grund, wahrscheinlicher als die OC $\cdots$ S-Komplexbildung. Wie beim Sauerstoffatom ist dabei der Austritt von Schwefel in den Zuständen <sup>1</sup>S und <sup>3</sup>P wegen des repulsiven Ar-S-Potentials erschwert [79], während im <sup>1</sup>D-Zustand das attraktive Ar-S-Potential einen Austritt leichter ermöglicht.

In den VAN-DER-WAALS-KOMPLEXEN kann der photochemisch induzierte Energietransfer dem in Abbildung 5.25 gezeigten Mechanismus folgen. Nach der CO(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Anregung mit 157 nm bildet sich OCS\* in einem RYDBERG-Zustand, der in der Matrix destabilisiert wird. Dieser, der OCS-Rekombination entgegenwirkende Umstand, erklärt die sehr schwachen S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Banden nach dem Energietransfer. Das angeregte OCS-Molekül kann über verschiedene Kanäle in den Grundzustand deaktiviert werden, oder über den repulsiven OCS(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Zustand zu OC(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) $\cdots$ S(<sup>1</sup>S) dissoziieren, wonach die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission zu beobachten ist. Alternativ kann OCS\* über den <sup>1</sup>Π-Zustand direkt zu OC(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) $\cdots$ S(<sup>1</sup>D) dissoziieren. In diesem Fall ist die S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission nicht zu detektieren.

### Vergleich des photochemisch induzierten Energietransfers in CO<sub>2</sub>, OCS und CS<sub>2</sub>

Mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten ist es jetzt möglich, den photochemisch induzierten Energietransfer in den Molekülen CO<sub>2</sub>, OCS und CS<sub>2</sub> zu vergleichen. CO<sub>2</sub> wird sowohl in einer einfach als auch in einer zwei-

fach substituierten *site* abgeschieden. Die Photolyse führt in beiden *sites* zu  $\text{OC}\cdots\text{O}$ -VAN-DER-WAALS-Komplexen [16]. In der einfach substituierten *site* ist, bedingt durch das geringere Kavitätswolumen, eine deutliche Störung der Zustände von CO und O zu beobachten. Dies führt, wenn in den  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergang eingestrahlt wird, zu einer verbreiterten und blauverschobenen  $\text{O}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission, die der Emission von O in einem engen Zwischengitterplatz gleicht [91]. Die zweifach substituierte *site* ist dagegen groß genug, daß der  $\text{OC}\cdots\text{O}$ -Komplex relaxieren kann. CO und O verhalten sich wie isolierte Moleküle und die  $\text{O}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission ist mit der Emission eines O-Atoms in einem Substitutionsgitterplatz zu vergleichen [91]. Der photochemisch induzierte Energietransfer läuft in beiden *sites* ab und ist in beiden *sites* detektierbar.

$\text{CS}_2$  wird in einer zweifach oder höher substituierten *site* abgeschieden. Durch die Photolyse bilden sich  $\text{SC}\cdots\text{S}$ -VAN-DER-WAALS-Komplexe. In einer höher als zweifach substituierten *site* ist der photochemisch induzierte Energietransfer nach der  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Anregung nicht detektierbar, da der zu  $\text{SC}(\text{X}^1\Sigma^+)\cdots(^1\text{S})$  korrelierende  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustand energetisch *unterhalb* der Energie der Fragmente  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{S})$  lokalisiert ist. In einer engeren *site*, wie sie für das  $\text{CS}_2$ -Molekül eine zweifach substituierte *site* darstellt, ist der CS/S-Abstand aufgrund des größeren Volumenanspruchs kleiner als der CO/O-Abstand. Qualitativ kann also davon ausgegangen werden, daß sich  $\text{CS}_2$  in der zweifach substituierten *site* wie  $\text{CO}_2$  in einer einfach substituierten *site* verhält. Dies resultiert in einer starken Störung der CS- und S-Zustände und hat zur Folge, daß sich die Energieniveaus des  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustands und des  $\text{SC}(\text{X}^1\Sigma^+)\cdots\text{S}(^1\text{S})$ -Zustands angleichen, womit der photochemisch induzierte Energietransfer über die  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission nachweisbar wird. Die Störung der Zustände ist in den Spektren sowohl an den rotverschobenen  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Anregungsbanden bei Detektion bei Beobachtung der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission, als auch an der blauverschobenen  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission bei Anregung in den  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi)$ -Zustand zu erkennen.

OCS wird bevorzugt in der zweifach substituierten *site* abgeschieden [70], es kann aber auch in eine höher substituierte *site* eingebaut werden. Wie bei  $\text{CS}_2$  und  $\text{CO}_2$  führt die Photolyse entsprechend zum  $\text{OC}\cdots\text{S}$ -VAN-DER-WAALS-Komplex. Der photochemisch induzierte Energietransfer ist im

OCS-Molekül wegen der energetischen Lage des  $\text{OCS}(^1\Sigma^+)$ -Zustands, der *oberhalb* des  $\text{OC}(X^1\Sigma^+)\cdots\text{S}(^1\text{S})$ -Zustands lokalisiert ist, einer Detektion über die  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission zugänglich. OCS steht mit seinem Platzbedarf in der Mitte zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$ , d.h. die zweifach substituierte *site* ist für das OCS-Molekül nicht so beengt wie für  $\text{CS}_2$ . Dies ist in den Spektren anhand der  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Banden, die bei Detektion der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission aufgenommen wurden, deutlich erkennbar. Die Banden zeigen keine Verschiebung, die Störung ist aber an einer Verbreiterung der Banden auszumachen. Dies zeigt, daß sich OCS in die Reihe von  $\text{CS}_2$  und  $\text{CO}_2$  einfügt. Das Maß der Störung in OCS (keine Verschiebung, aber Verbreiterung der  $\text{CO}(A^1\Pi)$ -Banden) in der zweifach substituierten *site* ist geringer als in  $\text{CS}_2$  (Verschiebung der Banden), aber größer als in  $\text{CO}_2$  (keine Verschiebung oder Verbreiterung der Banden feststellbar). Bei der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission ist dagegen keinerlei Veränderung in der Bandenform gegenüber den isolierten Molekülen zu detektieren. Es kann also festgehalten werden, daß OCS sich, bis auf die Verbreiterung der Banden, wie  $\text{CO}_2$  in einer zweifach substituierten *site* oder  $\text{CS}_2$  in einer höher als zweifach substituierten *site* verhält. Die geringe Intensität der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission wird bei OCS nicht von der energetischen Lage des  $^1\Sigma^+$ -Zustands bestimmt. Sie resultiert statt dessen aus der Tatsache, daß die OCS-Rekombination, im Gegensatz zur  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CS}_2$ -Rekombination, *nicht* über einen Valenzzustand, sondern über einen in der Matrix destabilisierten RYDBERG-Zustand verläuft.



### Der Energietransfer von S auf CO

Nach der Anregung in den  $S(^3S)$ -Zustand führt der Energietransfer auf den  $CO(X^1\Sigma^+)$ -Zustand zu einer schwachen  $CO(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission (Abbildung 5.26 a). Wie bei der  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Bande im Fall des Energietransfers von CO auf S ist auch für den Energietransfer von S auf CO keine Verschiebung der  $CO(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Banden zu beobachten. Dies bestätigt erneut, daß sich CO und S in der zweifach substituierten *site* nach der Photolyse wie isolierte Spezies verhalten. Weiterhin verdeutlicht Spektrum d, daß bei der Photolyse von OCS das CO-Molekül nicht im  $A^1\Pi$ - oder  $a^3\Pi$ -Zustand gebildet wird, da sonst die CAMERON-Banden zu detektieren wären. Dies ist mit den thermodynamischen Daten in Einklang [36]. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Bildung von CO ausschließlich im Grundzustand erfolgt.

Der Energietransfer von S auf CO (Abbildung 5.26) ist nicht mit einem resonanten Mechanismus zu erklären. Der direkte Transfer von  $S(^3S)$  (ca. 160 nm, 7,75 eV) auf  $CO(X^1\Sigma^+)$ , wobei  $CO(A^1\Pi)$  (ca. 157 nm, 7,90 eV) gebildet wird, ist endotherm. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen beträgt 0,15 eV (ca. 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). Obwohl in Lösung endotherm ablaufende Energietransferprozesse beschrieben werden [4], ist die Differenz für Energietransferprozesse in Matrix zu groß, da keine zusätzliche Energie in Form heißer Banden oder Translationsenergie zur Verfügung steht. Ein Transfer der Anregungsenergie von anderen Zuständen des Schwefels auf CO kommt nicht in Frage, da bei Schwefel entsprechende Energieniveaus nicht vorhanden sind [46, 50].

Über den nichtresonanten photochemisch induzierten Energietransfer kann die Beobachtung dagegen gut erklärt werden (Abbildung 5.27). Nach der  $S(^3S \leftarrow ^3P)$ -Anregung mit 160,5 nm kann der  $OC(X^1\Sigma^+) \cdots S(^3S)$ -Komplex über einen OCS-RYDBERG-Zustand zu  $OCS^*$  reagieren und anschließend zu  $OC(a^3\Pi) \cdots S(^3P)$  mit nachfolgender  $CO(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission zerfallen. Da der  $OC(X^1\Sigma^+) \cdots S(^3S)$ -Komplex (10,84 eV) und der  $OC(A^1\Pi) \cdots S(^3P)$ -Komplex (10,99 eV), der am Energietransfer von CO auf S beteiligt ist, energetisch dicht beieinander liegen, ist es möglich, daß an beiden Rekombinationsreaktionen jeweils der gleiche RYDBERG-Zustand beteiligt ist. Das ange-

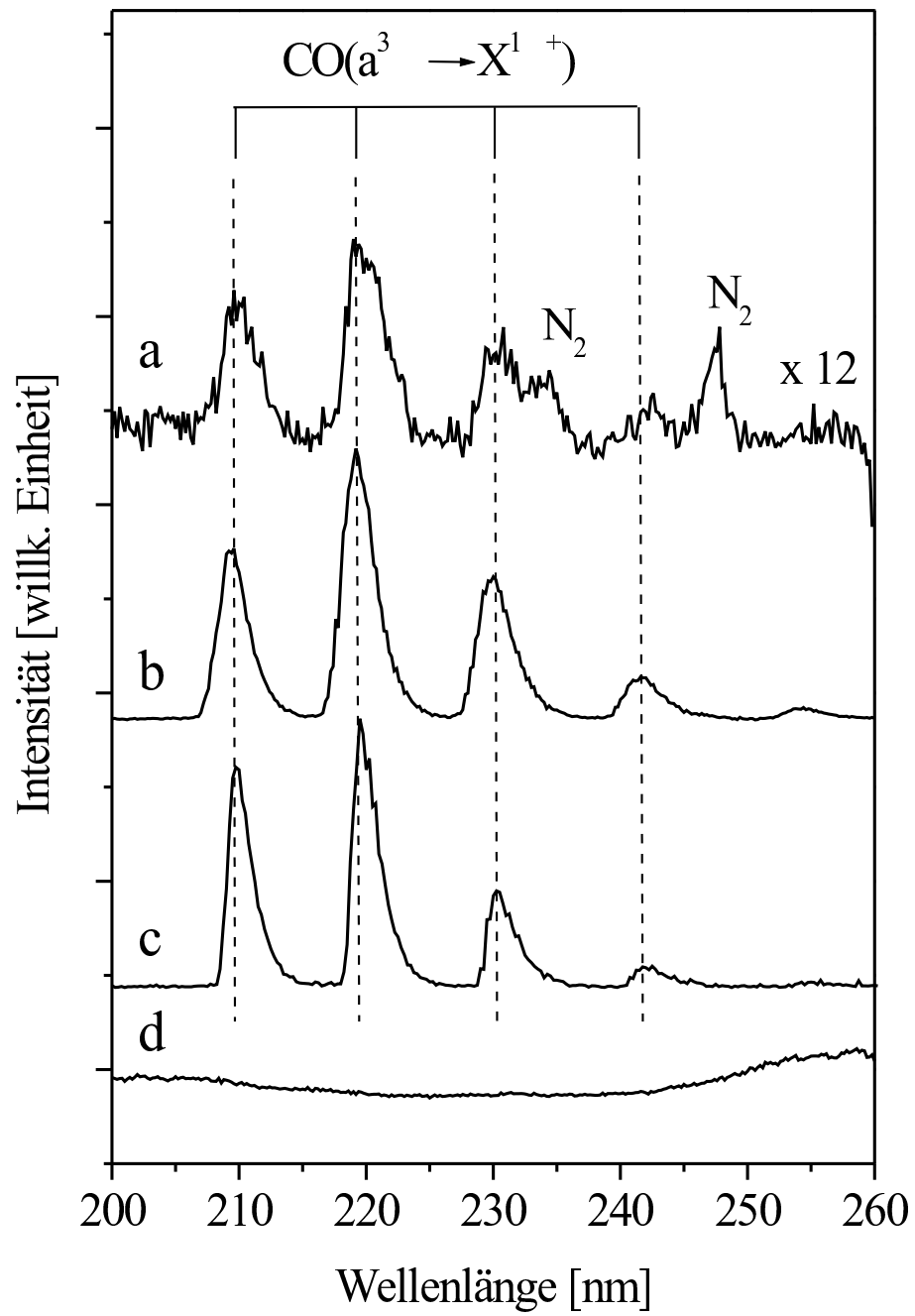


Abbildung 5.26:  $\text{CO}(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission (CAMERON-Banden). <sup>a</sup> OCS/Ar,  $\text{S}(^3\text{S} \leftarrow ^3\text{P})$ , Anregung: 160,5 nm. <sup>b</sup> OCS/Ar,  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ , Anregung: 149,5 nm. <sup>c</sup> Reine CO/Ar-Matrix,  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ , Anregung: 156,4 nm. <sup>d</sup> OCS/Ar,  $\text{OCS}(E^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ , Anregung: 145,3 nm.

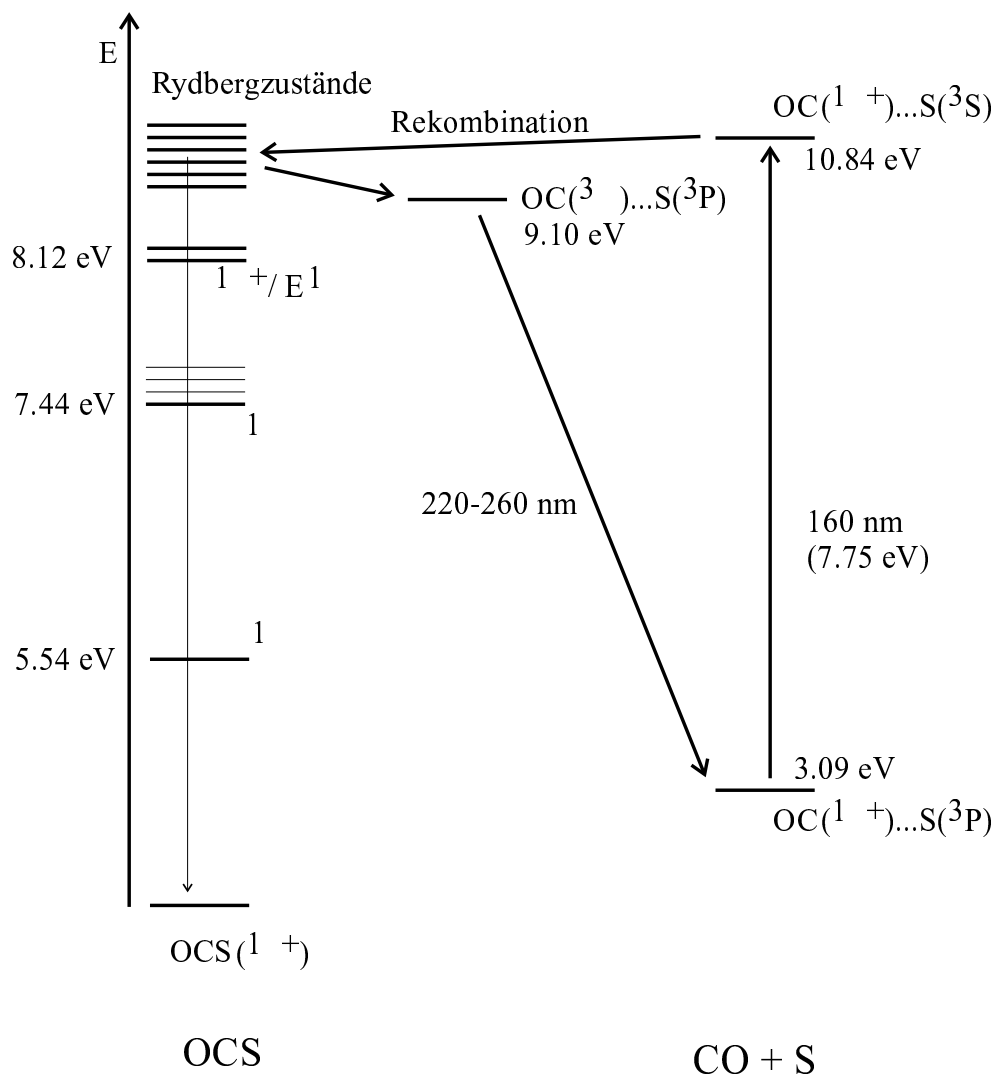


Abbildung 5.27: Ein möglicher Mechanismus des photochemisch induzierten Energietransfers von S auf CO.

regte  $\text{OCS}^*$ -Molekül kann daher alternativ, wie beim Energietransfer von CO auf S beschrieben, über den  $\text{OCS}(^1\Sigma^+)$ -Zustand zu  $\text{OC}(X^1\Sigma^+)\cdots\text{S}(^1\text{S})$  zerfallen, was zur  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission führt. Darüber hinaus bestehen ebenfalls die Möglichkeiten des Zerfalls über den  $\text{OCS}(^1\Pi)$ -Zustand zu  $\text{OC}(A^1\Pi)\cdots\text{S}(^1\text{D})$ , was in der  $\text{CO}(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission resultiert, oder der Desaktivierung zu  $\text{OCS}(X^1\Sigma^+)$ .

### Energietransfer von CS auf O und O auf CS

Die Photolyse von OCS bei 145,3 nm führt in geringerem Maße zu CS und O. Das untere Spektrum in Abbildung 5.28 zeigt die  $O(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission bei 561 nm zusammen mit der  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission. Es muß an dieser Stelle betont werden, daß die gezeigte Sauerstoffemission *nicht* unmittelbar aus der OCS-Photolyse stammt, sondern die Folge der direkten O-Atomanregung *nach* der Photolyse ist, da der thermodynamische Schwellenwert für die Bildung von  $CS(X^1\Sigma^+)$  und  $O(^1S)$  10,38 eV (119 nm) beträgt. Die Energie der Strahlung bei 145 nm reicht daher nur für die Bildung von  $CS(X^1\Sigma^+)$  und  $O(^3P)$  (6,81 eV [36], 182 nm) aus, die  $O(^1D)$ -Bildung (8,79 eV [36], 141 nm) ist schon nicht mehr möglich.

Die Photolyse zu CS und O ist am besten über Anregungsspektren nachzuweisen. Das Anregungsspektrum bei Beobachtung der  $CS(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission zeigt aber nur schwache  $E^1\Pi$ - und  $C^1\Sigma^+$ -Banden von CS (Abbildung 5.28 d), was von einer ineffizienten Photolyse zeugt. Ein Anregungsspektrum, daß bei Beobachtung der  $O(^1S \rightarrow ^1D)$ -Bande aufgenommen wurde, zeigt zwei Banden bei 143 und 136 nm (Abbildung 5.28 a und b), die GUDIPATI einem CT-Übergang von ArO in zwei verschiedenen Einbaulagen zuordnen konnte (Abbildung 5.28 c) [91]. Darüber hinaus kann die  $O(^3S \leftarrow ^3P)$ -Bande bei 121 nm identifiziert werden. Überraschend ist, daß die  $O(^3S)$ -Bande und die Bande des Sauerstoffatoms im Zwischengitterplatz (int.) in der  $O_2/Ar$ -Matrix und in der OCS/Ar-Matrix bei der gleichen Wellenzahl lokalisiert sind, während sich die Bande des Substitutionsgitterplatzes (sub.) um ca. 4 nm langwellig zu dem in der reinen  $O_2/Ar$ -Matrix gemessenen Wert von 132 nm verschiebt. Dies spricht dafür, daß das O-Atom in diesem Gitterplatz eine starke Störung durch das CS-Molekül erfährt und den Ar-Käfig in dieser *site* nicht leicht verlassen kann. Im Vergleich bedeutet dies, daß das Schwefelatom nach der Photolyse mobiler als das O-Atom ist.

Der Energietransfer von CS auf O und O auf CS ist wegen der Überschneidung der CT-Banden des Sauerstoffatoms und der CS-Banden einer Untersuchung nicht zugänglich. Weder vor, noch nach der Photolyse mit polychromatischem Synchrotronlicht (Abbildung 5.28 a und b) sind bei Detektion der  $O(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission CS-Banden im Anregungsspektrum zu

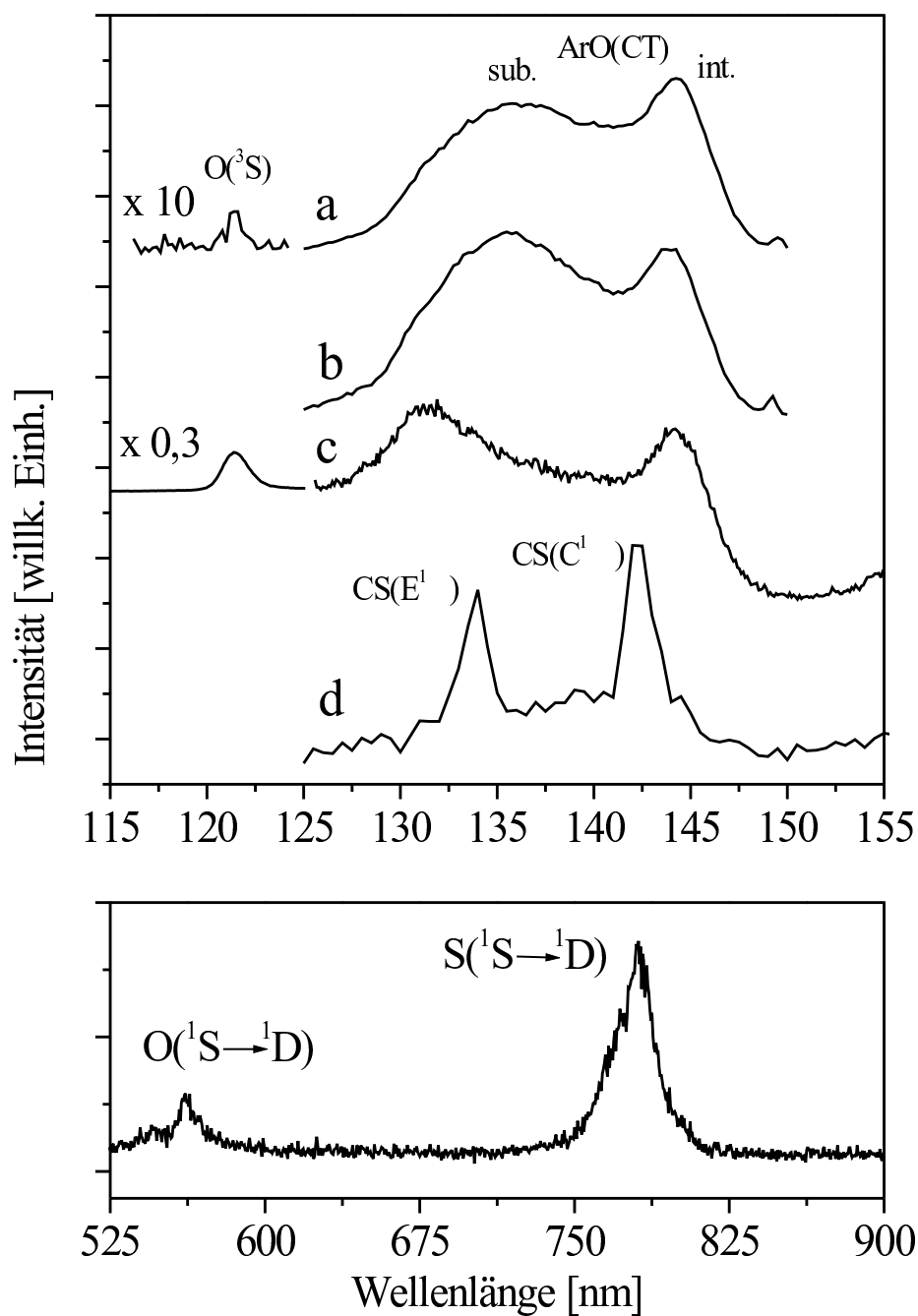


Abbildung 5.28: Oben: Anregungsspektren der OCS-Photolyseprodukte im VUV-Bereich. Detektion: <sup>a</sup> O(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D), Emission: 562 nm. int.: Zwischengitterplatz. sub.: Substitutionsgitterplatz. <sup>b</sup> O(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D), nach der Photolyse mit polychromatischem Synchrotronlicht, Emission: 562 nm. <sup>c</sup> Reine O<sub>2</sub>/Ar-Matrix, Emission: 562 nm. <sup>d</sup> CS(a<sup>3</sup>Π → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>), Emission: 364 nm. Unten: Emissionsspektrum während gleichzeitiger O-Atomanregung (führt zur O(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission) und OCS(E<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Anregung (führt zur S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission), Anregungswellenlänge: 145,3 nm.

erkennen. Dies ist das Resultat der nur schwachen Photolyse zu CS und O.

Die in diesem Kapitel diskutierten Energietransferprozesse sind der Übersichtlichkeit halber in Tabelle 5.6 zusammengefaßt.

Energietransfer	Typ
$\text{CO}(\text{A}^1\Pi) \rightarrow \text{S}({}^3\text{P})$	photochemisch induziert über $\text{OCS}({}^1\Sigma^+)$
$\text{S}({}^3\text{S}) \rightarrow \text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$	photochemisch induziert über $\text{OCS}({}^1\Sigma^+)$
$\text{CS}(\text{E}^1\Pi, \text{C}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{O}({}^3\text{P})$	nicht nachgewiesen
$\text{O} \rightarrow \text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+)$	nicht nachgewiesen

*Tabelle 5.6:* Klassifizierung der Energietransferprozesse in den VAN-DER-WAALS-Komplexen  $\text{OC}\cdots\text{S}$  und  $\text{SC}\cdots\text{O}$ .

## 5.4 SO<sub>2</sub>–Experimente

In diesem Kapitel werden Energietransferprozesse nach der Photolyse von SO<sub>2</sub> in der Ar–Matrix untersucht. Der wesentliche Unterschied zu CO<sub>2</sub>, COS und CS<sub>2</sub> besteht darin, daß es sich bei Schwefeldioxid um ein gewinkeltes Molekül mit C<sub>2v</sub>–Symmetrie handelt. Daher wird in diesem Kapitel das Hauptaugenmerk darauf gerichtet werden, inwiefern die geometrische Anordnung des *Precursor*–Moleküls den Energietransfer zwischen den resultierenden Spezies beeinflußt.

### 5.4.1 SO<sub>2</sub>–Nachweis

SO<sub>2</sub> wird anhand des gut untersuchten  $\tilde{C}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ –Übergangs [114–123] in der Absorption und im Anregungsspektrum nachgewiesen (Abbildung 5.29 oben, mit kleinerer Schrittweite: Abbildung 5.30, sowie Tabelle 5.7). Darüber hinaus sind im Anregungsspektrum drei weitere nicht näher identifizierte Übergänge in höher angeregte Zustände bei 104, 123 und 150 nm auszumachen. Die breite Bande in der 150 nm–Region zeigt eine komplexe Struktur, die wahrscheinlich durch mehr als einen elektronischen Zustand verursacht wird. Das gezeigte Spektrum stimmt mit dem in der Gasphase ebenfalls mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen Spektrum gut überein [124]. In der Emission wird SO<sub>2</sub> anhand der charakteristischen SO<sub>2</sub>( $\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$ )–Emission identifiziert [125] (Abbildung 5.29 unten), die der bekannten SO<sub>2</sub>–Thermolumineszenz ähnelt [84, 126]. Zusätzlich treten im Emissionsspektrum die Emissionen der Photolyseprodukte auf, namentlich SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ ) [127], eine Emission zwischen zwei angeregten SO–Zuständen (Tabelle 5.8), und O(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D). Diese SO–Emission ist auch als Thermolumineszenz in der Matrix gut untersucht worden [111, 112].

Die bei Wellenlängen zwischen 330 und 630 nm normalerweise gut beobachtbare SO( $A'^3\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ )–Emission [127] ist in Abbildung 5.29 durch die SO<sub>2</sub>( $\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$ )–Banden verdeckt. Im kurzwelligen Bereich des Spektrums sind die  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ –Banden (VEGARD–KAPLAN–System [40]) des als Verunreinigung vorhandenen N<sub>2</sub> zu erkennen. Zu beachten ist, daß die gezeigte O(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission *nicht* ohne weiteres aus der SO<sub>2</sub>–Photolyse bei 204 nm stammen kann, da die O(<sup>1</sup>S)–Bildung bei dieser Energie ther-

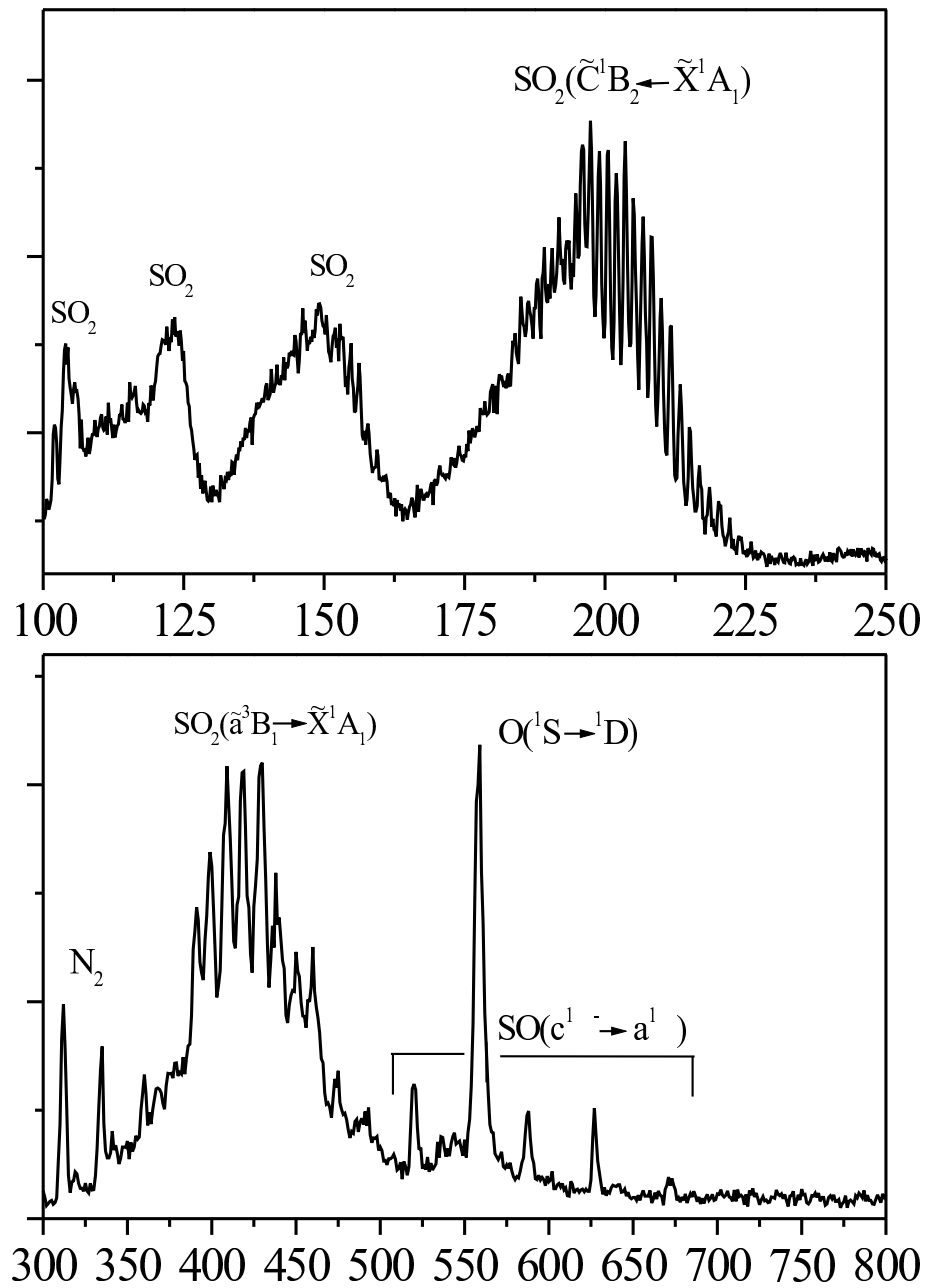


Abbildung 5.29: Oben: Höher angeregte  $\text{SO}_2$ -Zustände im VUV-Bereich. Anregungsspektrum bei Beobachtung des  $\text{SO}_2(\tilde{\text{a}}^3\text{B}_1 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$ -Übergangs, Emission: 411 nm. Unten: Emissionsspektrum bei Anregung in den  $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2 \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$ -Übergang, Anregungswellenlänge: 204 nm.



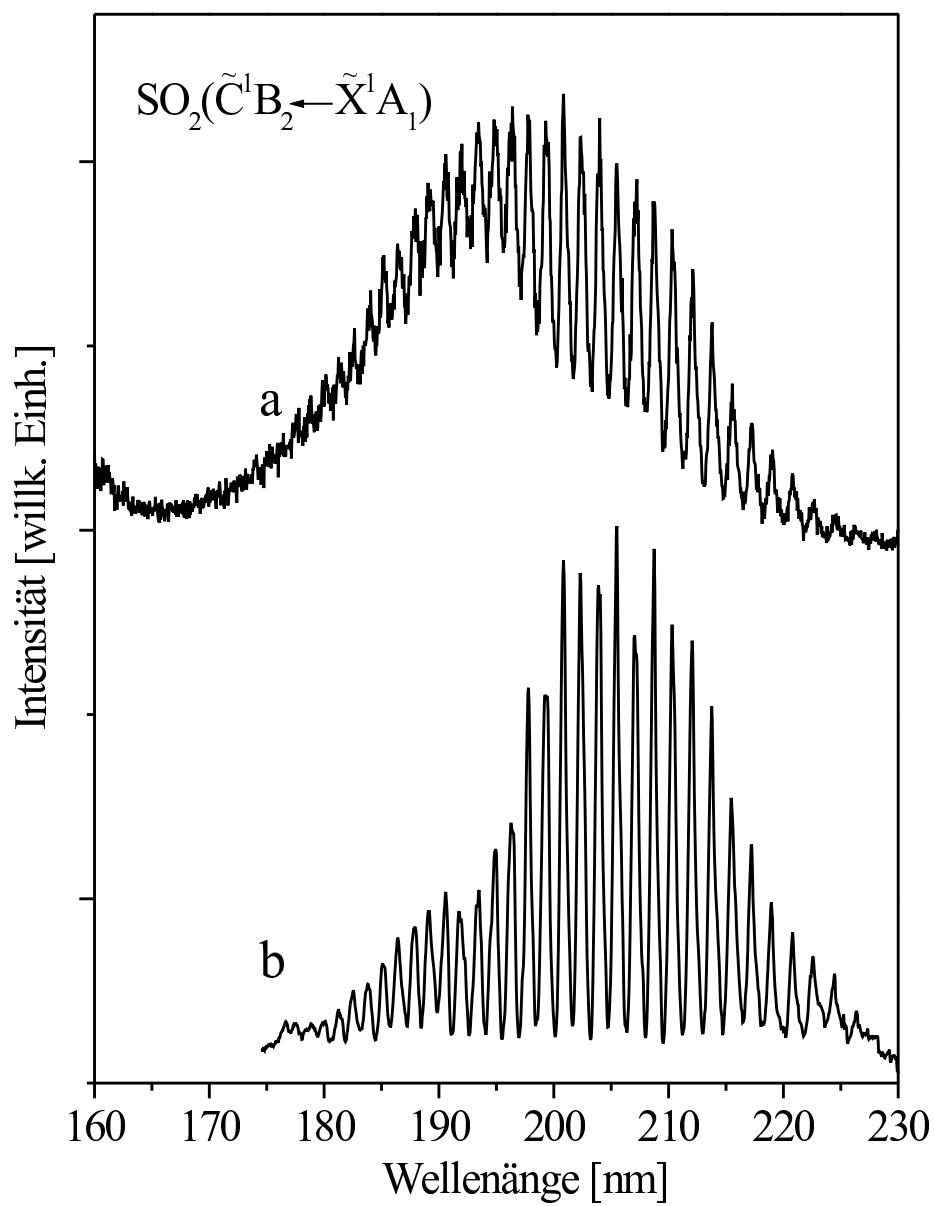


Abbildung 5.30: Mit kleiner Schrittweite (0,05 nm/pt) aufgenommene Spektren des SO<sub>2</sub>( $\tilde{C}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ )-Übergangs. <sup>a</sup> Anregungsspektrum auf der SO<sub>2</sub>( $\tilde{a}^3B_2 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$ )-Emission bei 411 nm. <sup>b</sup> Absorption.

Bande <sup>a</sup>	$\lambda_{Anr.}$ [nm]	$\lambda_{Abs.}$ [nm]	Bande	$\lambda_{Anr.}$ [nm]	$\lambda_{Abs.}$ [nm]
2	228,10	228,15	21	196,40	196,25
3	226,15	226,40	22	194,80	194,95
4	224,60	224,45	23	193,45	193,50
5	222,70	222,60	24	192,00	191,75
6	220,80	220,80	25	190,60	190,60
7	219,05	218,95	26	189,05	189,15
8	217,25	217,25	27	187,95	187,90
9	215,55	215,45	28	186,40	186,40
10	213,80	213,75	29	185,10	185,10
11	212,10	212,05	30	183,95	183,80
12	210,30	210,30	31	182,65	182,55
13	208,65	208,75	32	181,35	181,25
14	207,25	205,05	33	180,15	180,10
15	205,50	205,50	34	178,75	178,90
16	204,00	203,90	35	177,55	177,55
17	202,30	202,30	35	176,40	176,40
18	200,85	200,85	36	175,00	-
19	199,30	199,40	37	173,90	-
20	197,90	197,80			

Tabelle 5.7: Bandenmaxima von  $\text{SO}_2(\tilde{C}^1\text{B}_2 \leftarrow \tilde{X}^1\text{A}_1)$  in der Ar-Matrix in Anregung (Emissionswellenlänge: 411 nm) und Absorption. <sup>a</sup> Die Bezeichnung der ersten Banden folgt Lit. [116] und wird danach fortgeführt.

modynamisch nicht möglich ist (Tabelle 5.9). Die Emission ist statt dessen wahrscheinlich das Resultat der Anregung mit Licht der zweiten Ordnung, wie der Vergleich der auf der  $\text{O}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission aufgenommenen Banden im Bereich von 100–110 nm bzw. 200–220 nm zeigt (Abbildung 5.31). In beiden Spektren ist die Bande der Argon-Excitonen bei 102 nm (2. Ordnung: 204 nm) und eine  $\text{SO}_2$ -Bande mit einem Maximum bei 104 nm (2. Ordnung: 208 nm) zu erkennen. Die Ähnlichkeit beider Spektren läßt die Erklärung durch Anregung mit Licht 2. Ordnung als sehr wahrscheinlich erscheinen.

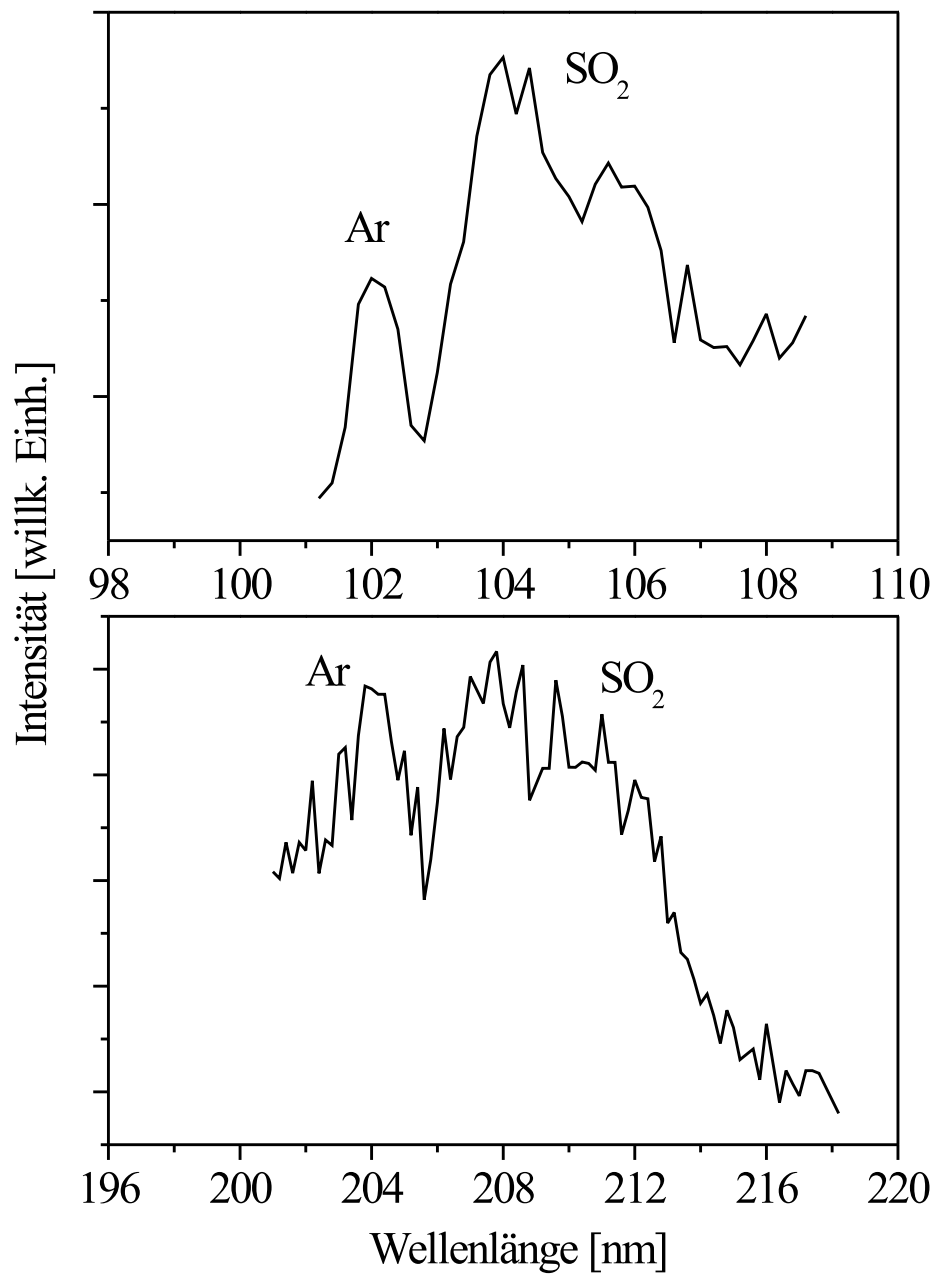


Abbildung 5.31: Vergleich von bei Beobachtung der O(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission (562 nm) aufgenommenen Anregungsspektren. Oben: 1. Ordnung. Unten: 2. Ordnung.

Zustand	Wellenlänge $\lambda$ [nm]	Energie E [eV]
$C^3\Pi$	ca. 238	ca. 5,21
$B^3\Sigma^-$	240	5,16
$A^3\Pi_0$	261	4,75
$A''^3\Sigma^+$	ca. 330	ca. 3,75 <sup>a</sup>
$A'^3\Delta$	ca. 340	ca. 3,62 <sup>a</sup>
$c^1\Sigma^-$	ca. 355	ca. 3,48 <sup>a</sup>
$b^1\Sigma^+$	951	1,30
$X^1\Sigma^+$	–	0

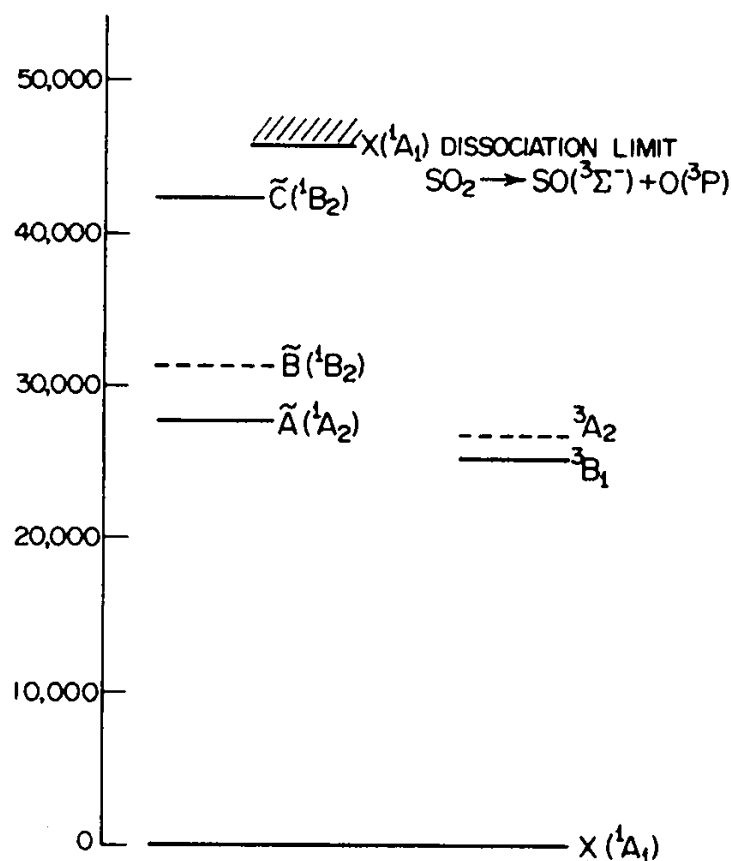
Tabelle 5.8: Spektroskopische Parameter ausgewählter SO-Zustände [111]. <sup>a</sup> Lit. [128].

Reaktion	Energie [eV]	Reaktion	Energie E [eV]
$SO(X^3\Sigma^-) + O(^3P)$	5,50	$O_2(X^3\Sigma^-) + S(^3P)$	5,70
$SO(a^1\Delta) + O(^3P)$	6,02	$O_2(a^1\Delta_g) + S(^3P)$	6,68
$SO(b^1\Sigma^+) + O(^3P)$	6,80	$O_2(X^3\Sigma^-) S(^1D)$	6,84
$SO(X^3\Sigma^-) + O(^1D)$	7,46	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + S(^3P)$	7,33
$SO(a^1\Delta) + O(^1D)$	7,98	$O_2(a^1\Delta_g) + S(^1D)$	7,82
$SO(b^1\Sigma^+) + O(^1D)$	8,76	$O_2(X^3\Sigma^-) + S(^1D)$	8,45
$SO(X^3\Sigma^-) + O(^1S)$	9,67	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + S(^1D)$	8,47
$SO(a^1\Delta) + O(^1S)$	10,21	$O_2(a^1\Delta_g) + S(^1S)$	9,43
$SO(A^3\Pi) + O(^3P)$	10,26	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + S(^1S)$	10,08
$SO(B^3\Sigma^-) + O(^3P)$	10,66	$O_2(A^3\Sigma_u^+) + S(^3P)$	10,17
$SO(b^3\Sigma^+) + O(^1S)$	10,99	$O_2(A^3\Sigma_u^+) + S(^1D)$	11,31

Tabelle 5.9: Energetisch mögliche Dissoziationsreaktionen nach Bestrahlung mit VUV-Licht [129–131].

### 5.4.2 Photolyse von $SO_2$

Die Anregung von  $SO_2$  in den prädissoziativen  $\tilde{C}^1B_2$ -Zustand (Elektronische Zustände von  $SO_2$ : Abbildung 5.32) führt ab 5,67 eV (219 nm) zu  $SO(X^3\Sigma^-)$

Abbildung 5.32: Elektronische Zustände von SO<sub>2</sub> [123].

und O(<sup>3</sup>P) [118]. Über diese Prädissoziation wurde das erste Mal von OKABE berichtet [116].

Weitere Prozesse, die nach VUV–Anregung theoretisch möglich sind, sind in Tabelle 5.9 zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß sowohl SO als auch O bei höheren Anregungsenergien theoretisch in einer Mannigfaltigkeit von Zuständen gebildet werden.

Die Photolyse von SO<sub>2</sub> wird anhand der Zunahme der SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )–Banden im Emissionsspektrum bei Anregung in den SO(D<sup>3</sup>Π)–Zustand verfolgt (Abbildung 5.33 unten). Die Zuordnung des D<sup>3</sup>Π–Zustands zu den Banden im Anregungsspektrum (oben) erfolgt über die in der Gasphase gemessene Energie. Dort ist dieser Zustand bei 184,30 nm (0–0) und 180,14 nm (1–0)

lokalisiert und durch Spin–Bahn–Kopplung zu Triplets aufgespalten [129]. Die Verschiebung zu ca. 160 nm in dieser Arbeit läßt sich durch den Matrixeffekt erklären. Die Anregung in den  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi)$ –Zustand erfolgt durch Promotion eines 3p–Elektrons am Schwefel in ein 4s–RYDBERG–Niveau [132]. Der entsprechende  $(4s \leftarrow 3p)$ –Übergang des ungebundenen Schwefelatoms ist ebenfalls um ca. 20 nm von 180 nm [51] zu 160 nm verschoben (Kapitel 5.2.1), so daß sich eine gute Übereinstimmung der Energieverschiebungen von der Gasphase zur Matrix ergibt. Die Tatsache, daß im Anregungsspektrum zwei Banden vorhanden sind, ist das Resultat der Schwingungsstruktur. Die Differenz der Bandenmaxima beträgt in Abbildung 5.33 ca.  $1200\text{ cm}^{-1}$  und zeigt damit sehr gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert (Gasphase:  $1253\text{ cm}^{-1}$ ).

### Einbaulagen von $\text{SO}_2$ und der Photolyseprodukte

Aus IR–Messungen folgerten MAILLARD et al., daß  $\text{SO}_2$  im Argon–Kristall zwei Einbaulagen besetzt, wovon eine *site* stabil ist und die andere metastabil [133]. Der Vergleich eines in Matrix aufgenommenen Spektrums mit dem Gasphasenspektrum [134] bestätigt das Auftreten zweier *sites*. Obwohl zahlreiche weitere Publikationen über  $\text{SO}_2$  in Matrizen existieren [135–145] wurde über die Art der *sites* bisher keine Aussage gemacht.

Bande	$\lambda$ [nm] ( <i>site</i> I)	$\lambda$ [nm] ( <i>site</i> II)
1	517,6	522,6
2	547,2	560,6
3	580,4	588,2
4	617,4	626,0
5	658,4	668,0
6	705,4	716,2
7	758,0	772,0

Tabelle 5.10: Bandenmaxima der  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ –Emission zwischen 500 und 800 nm in *site* I und II.

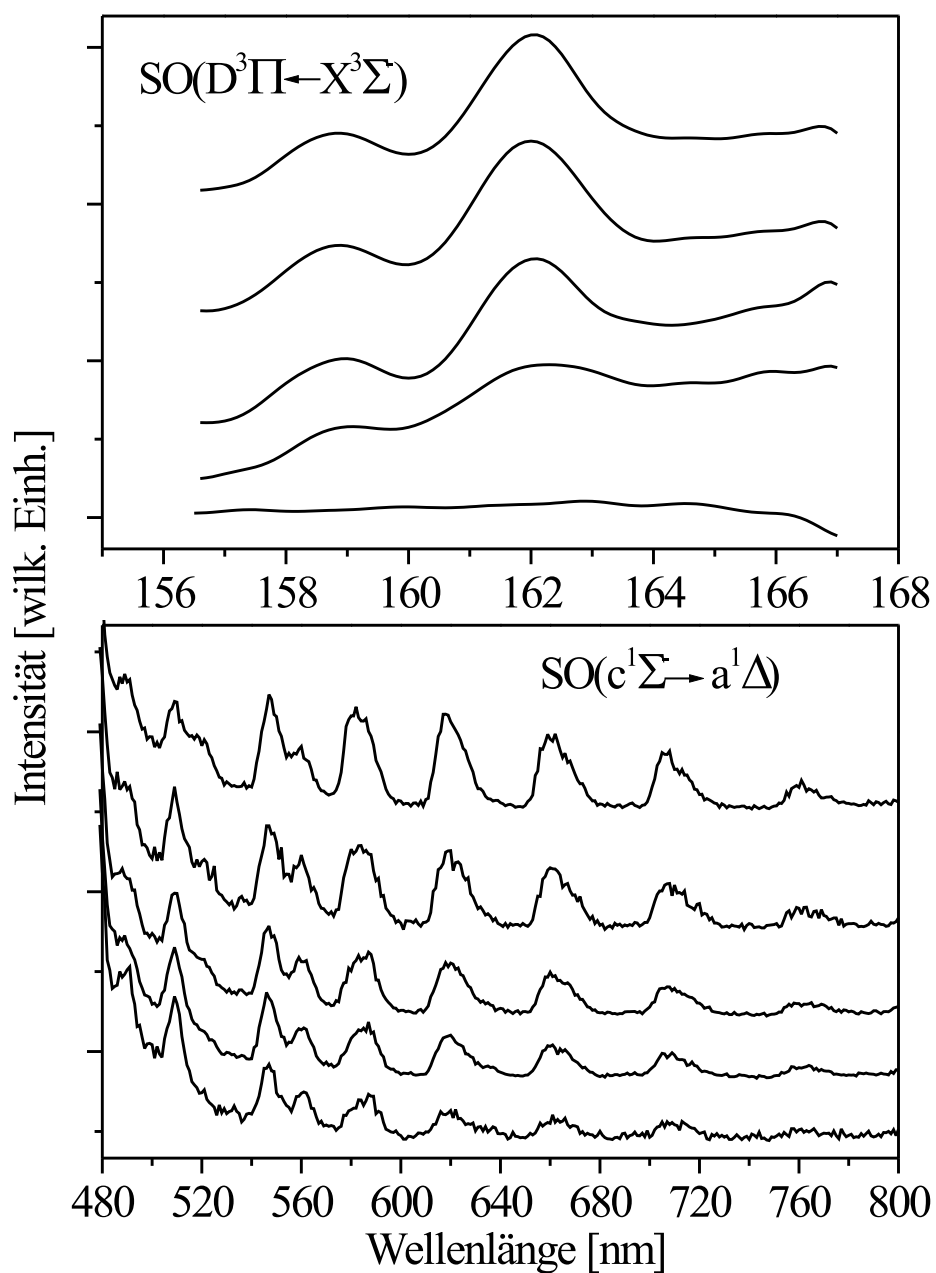


Abbildung 5.33: Photolyse von SO<sub>2</sub>. Oben: Zunahme der SO(D<sup>3</sup>Π ← X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>)-Banden im Anregungsspektrum (mit zunehmender Photolysedauer von unten nach oben aufgetragen) bei Detektion der SO(c<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> → a<sup>1</sup>Δ)-Emission (618 nm). Unten: Zunahme der SO(c<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> → a<sup>1</sup>Δ)-Emission (von unten nach oben), Anregung in den SO(D<sup>3</sup>Π)-Zustand (162 nm).

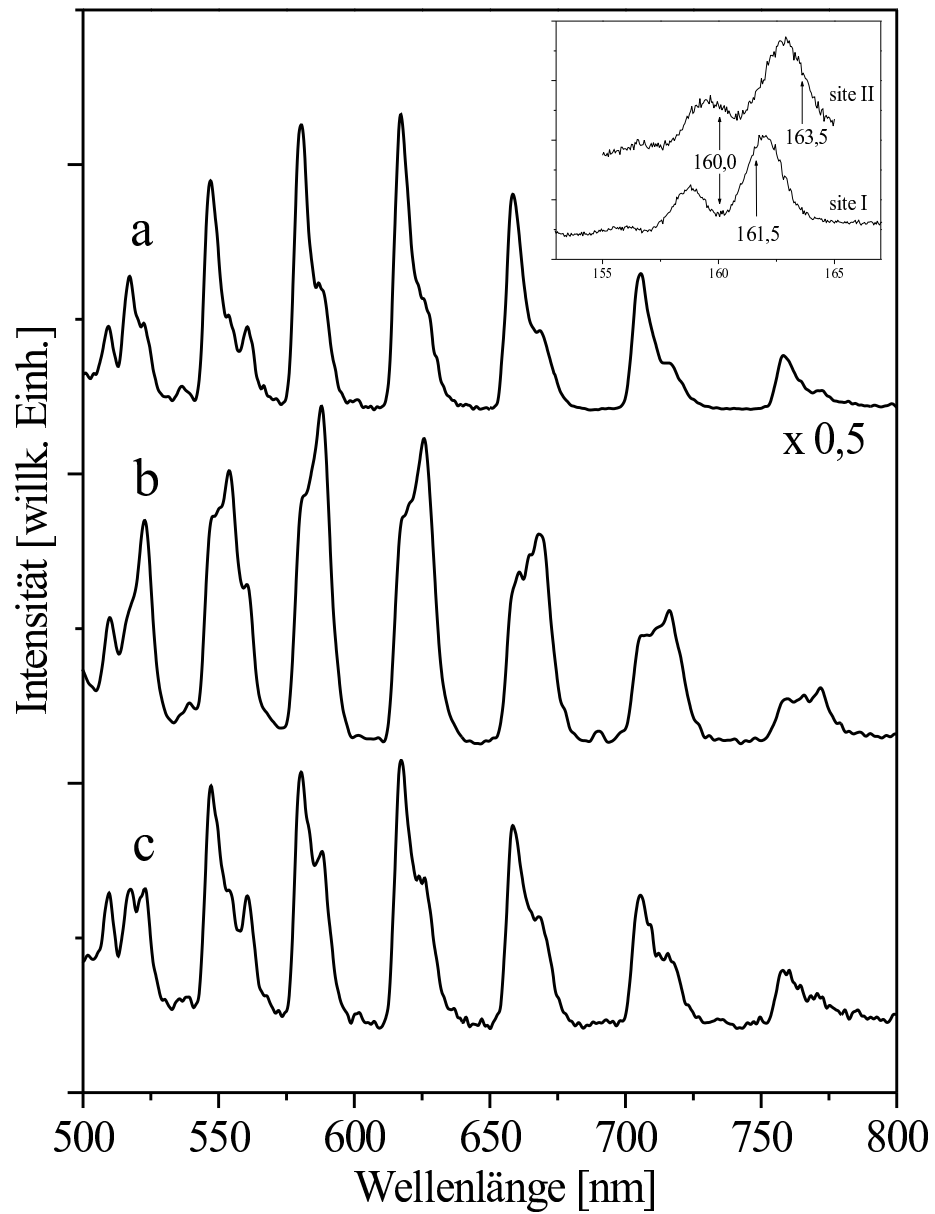


Abbildung 5.34:  $SO(c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta)$ -Emission, zwei *sites* nach Anregung des  $SO(D^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-)$ -Übergangs. *a* Anregung 161,5 nm (Maximum *site* I, teilweise *site* II). *b* Anregung 163,5 nm (Minimum *site* I, rechte Flanke *site* II). *c* Anregung 160,0 nm (*site* I und *site* II).



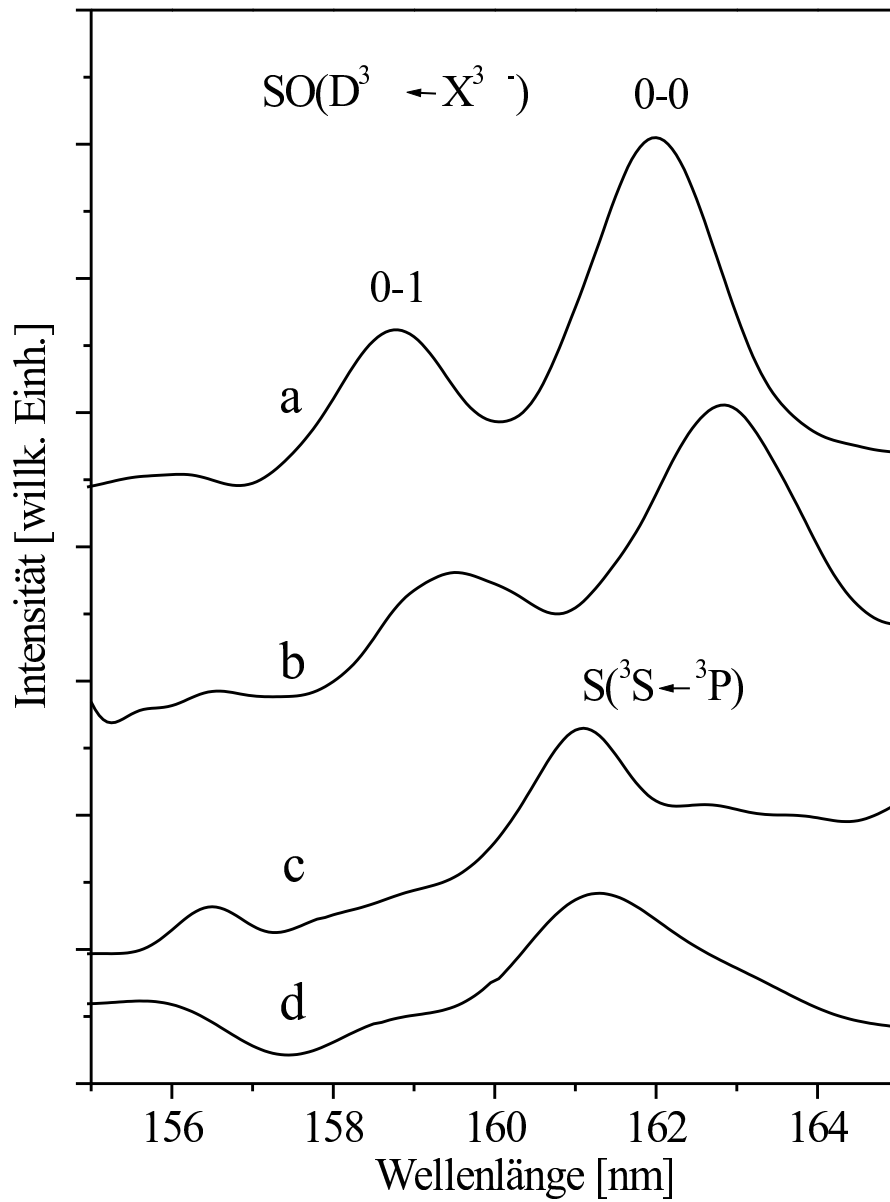


Abbildung 5.35: Anregungsspektren der SO<sub>2</sub>-Photolyseprodukte im VUV-Bereich.

<sup>a</sup> Beobachtung der SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )-Emission (Site I) (618 nm). <sup>b</sup> Beobachtung der SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )-Emission (Site II) (625 nm). <sup>c</sup> Beobachtung der O( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emission (562 nm). <sup>d</sup> Beobachtung der S( $^1S \rightarrow ^1D$ )-Emission (785 nm).

Bande	$\lambda$ [nm] ( <i>site</i> I)	$\lambda$ [nm] ( <i>site</i> II)
0-1	158,80	159,50
0-0	162,00	162,85

Tabelle 5.11: Bandenmaxima des  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$ -Übergangs in zwei *sites*.

Nach der  $\text{SO}_2$ -Photolyse kann SO sowohl im Emissionsspektrum (Abbildung 5.34 und Tabelle 5.10) als auch im Anregungsspektrum (Abbildung 5.35 a, b und Tabelle 5.11) in zwei *sites* identifiziert werden. Im Emissionsspektrum kann die *site*-Struktur nicht vollständig aufgelöst werden. Es ist allerdings möglich, durch Variation der Anregungswellenlänge die Emission der Moleküle in einer bestimmten *site* hervorzuheben. So führt die Anregung des  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$ -Übergangs bei 161,5 nm zur Struktur mit einer intensiven Bande bei 618 nm (*site* I, Abbildung 5.34 a), während die entsprechende Anregung bei 163,5 nm zur Struktur mit der stärksten Bande bei 625 nm (*site* II, Abbildung 5.34 b) führt.

Die gleiche Struktur der  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ -Banden wurde von TEVAULT und SMARDZEWSKI bei Erwärmung einer  $\text{Ar}/\text{D}_2\text{S}/\text{O}_3$ -Matrix beobachtet [112]. Dort wurde die Aufspaltung der Banden als Matrixeffekt oder als Auflösung der *zero phonon line* (ZPL) identifiziert. ZEN et al. schrieben das strukturelle Merkmal nach laserinduzierter Fluoreszenz ausschließlich der *zero phonon line* (ZPL) mit einer Phononenseitenbande zu [127]. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Anregungsspektren des  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$ -Übergangs (Abbildung 5.35) zeigen jedoch eindeutig, daß es sich um einen reinen *site*-Effekt handelt.

### 5.4.3 Energietransfer von S auf ArO

Zur Beobachtung des Energietransfers von SO auf O wurde ein Anregungsspektrum bei Beobachtung der  $\text{O}(\text{}^1\text{S} \rightarrow \text{}^1\text{D})$ -Emission aufgenommen (Abbildung 5.35 c). Es ist deutlich, daß dieses Anregungsspektrum bis auf die Bandenbreite mit dem bei Beobachtung der  $\text{S}(\text{}^1\text{S} \rightarrow \text{}^1\text{D})$ -Emission aufgenommenen übereinstimmt (Spektrum d). Zusätzlich ist in Spektrum c bei 156,5

nm noch eine CO(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ)–Bande auszumachen, die aus einer Verunreinigung stammt. Der Vergleich dieser beiden Spektren mit den bei Beobachtung der SO(c<sup>1</sup>Σ<sup>−</sup> → a<sup>1</sup>Δ)–Emission aufgenommenen (Spektren a und b) zeigt eindeutig, daß *kein* Energietransfer von SO(D<sup>3</sup>Π) auf O(<sup>3</sup>P) stattfindet, sondern daß der Energietransfer vom Schwefel– auf das Sauerstoff–Atom der *einzig*e ablaufende Prozeß ist. Im folgenden muß daher untersucht werden, aus welchen Gründen der Energietransfer von SO auf O *nicht* stattfindet, während er von S auf O detektierbar ist. Energetische Gründe können von Beginn an ausgeschlossen werden, da die Zustände SO(D<sup>3</sup>Π) und S(<sup>3</sup>S) in der Ar–Matrix im gleichen Energiebereich (160–165 nm) lokalisiert sind. Zwei naheliegende Möglichkeiten stehen zur Diskussion.

- Es entstehen OS···O und S···O–VAN–DER–WAALS–Paare. Die Lage der S/SO–Zustände erlaubt jedoch nur einen Energietransfer zwischen S und O und nicht zwischen SO und O.
- Es entstehen keine OS···O–VAN–DER–WAALS–Paare, daher ist auch kein Energietransfer zwischen SO und O detektierbar.

Zur Klärung des ersten Punktes müssen die Zustände der beteiligten Moleküle bzw. Atome SO, O und S betrachtet werden. Die folgenden Argumente gehen davon aus, daß entsprechend wie bei den CO<sub>2</sub>–Experimenten sowohl OS···O–VAN–DER–WAALS–Paare, als auch S···O–Paare innerhalb einer Kavität gebildet werden. Würde unter diesen Umständen ein resonanter DEXTER–Mechanismus direkt aus einem der höher angeregten Zustände SO(D<sup>3</sup>Π) oder S(<sup>3</sup>S) auf das O–Atom stattfinden, so müßte ein Transfer wegen der nah beieinander liegenden Zustände sowohl von SO, als auch von S beobachtet werden. Da dies nicht der Fall ist, kann der DEXTER–Mechanismus sofort ausgeschlossen werden.

Ein FÖRSTER–Mechanismus ist mit dem Experiment ebenfalls nicht vereinbar, da sowohl S(<sup>3</sup>S → <sup>3</sup>P) als auch SO(D<sup>3</sup>Π → X<sup>3</sup>Σ<sup>−</sup>) erlaubte Übergänge sind und auch in diesem Fall beide Prozesse zu detektieren sein würden.

Es ist demnach entweder unwahrscheinlich, daß der beobachtete S(<sup>3</sup>S) → O(<sup>3</sup>P) Energietransfer resonant ohne Beteiligung weiterer S–Zustände abläuft, oder es muß zur Erklärung der Experimente in Betracht gezogen

werden, daß in der Matrix keine  $\text{OS}\cdots\text{O}$ -VAN-DER-WAALS-Paare für den Energietransfer zwischen SO und O vorliegen (Punkt zwei).

Um den am Energietransfer beteiligten S-Zustand zu identifizieren, muß bekannt sein, in welchen Zustand das O-Atom während des Transfers angeregt werden kann. Die Energie von  $\text{S}(^3\text{S})$  beträgt ca. 7,75 eV (160 nm). Energetisch in Betracht kommende Sauerstoffatomübergänge sind der  $\text{O}(^3\text{S} \leftarrow ^1\text{D})$ -Übergang (7.1 eV), sowie der  $\text{O}(^1\text{S} \leftarrow ^3\text{P})$ -Übergang (4.2 eV) [36, 146–150]. Zur Anregung des  $\text{O}(^3\text{S} \leftarrow ^3\text{P})$ -Übergangs (9,1 eV) und des  $\text{O}(^5\text{S} \leftarrow ^3\text{P})$ -Übergangs (9.5 eV) [151, 152] ist die Energie nicht ausreichend.

Der  $\text{O}(^3\text{S} \leftarrow ^1\text{D})$ -Übergang kann ausgeschlossen werden, da es sich bei dem  $\text{O}(^1\text{D})$ -Zustand um einen angeregten Sauerstoffzustand handelt. Somit verbleibt die Überprüfung des  $\text{O}(^1\text{S} \leftarrow ^3\text{P})$ -Übergangs. Der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^3\text{P})$ -Übergang (2,7 eV) liegt energetisch für die  $\text{O}(^1\text{S} \leftarrow ^3\text{P})$ -Anregung (4,2 eV) zu niedrig. Als einziger weiterer S-RYDBERG-Zustand in diesem Energiebereich befindet sich der  $\text{S}(^5\text{S})$ -Zustand (Gasphasenenergie: 6,52 eV) [46, 50], der aber energetisch zu hoch lokalisiert ist. Auch der  $\text{S}(^3\text{S})$ -Zustand (7,75 eV) besitzt für einen resonanten Energietransfer eine zu hohe Energie.

Es kann also zunächst das Fazit gezogen werden, daß ein *resonanter* Mechanismus den Energietransfer von S auf O, sowie das Ausbleiben dieses Prozesses im Fall von SO und O, nicht erklären kann. Wie im nächsten Abschnitt deutlich wird, bilden sich in der Tat keine  $\text{OS}\cdots\text{O}$ -Paare, die für einen nichtresonanten Energietransfer notwendig sind, so daß die fehlende Energieübertragung von SO auf O diesem Umstand zuzuschreiben ist. Es wird aber auch deutlich werden, daß die geforderte  $\text{S}\cdots\text{O}$ -Bildung ebenfalls nicht stattfindet, womit ein völlig anderer Energietransfermechanismus in Betracht gezogen werden muß.

### Warum bilden sich keine $\text{OS}\cdots\text{O}$ - und $\text{S}\cdots\text{O}$ -Paare?

Im Gegensatz zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{OCS}$  korrelieren die Zustände der  $\text{SO}_2$ -Photolysefragmente,  $\text{SO}(\text{X}^3\Sigma^-)$  und  $\text{O}(^3\text{P})$ , in der Gasphase *barrierelos* mit dem Grundzustand des *Precursor*-Moleküls  $\text{SO}_2(\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$  (Abbildung 5.36). Für die Matrix wird ein ähnlicher Verlauf der Potentiale erwartet. Dies bedeutet, daß  $\text{OS}\cdots\text{O}$ -Paare nicht stabil sind.  $\text{SO}(\text{X}^3\Sigma^-)$  und  $\text{O}(^3\text{P})$  rekon-

binieren sofort zu SO<sub>2</sub>, solange sich die Fragmente in der selben Kavität aufhalten. Verläßt eines der beiden Spezies nach der Photolyse den Käfig, wird die Rekombination dagegen durch das Gitter verhindert.

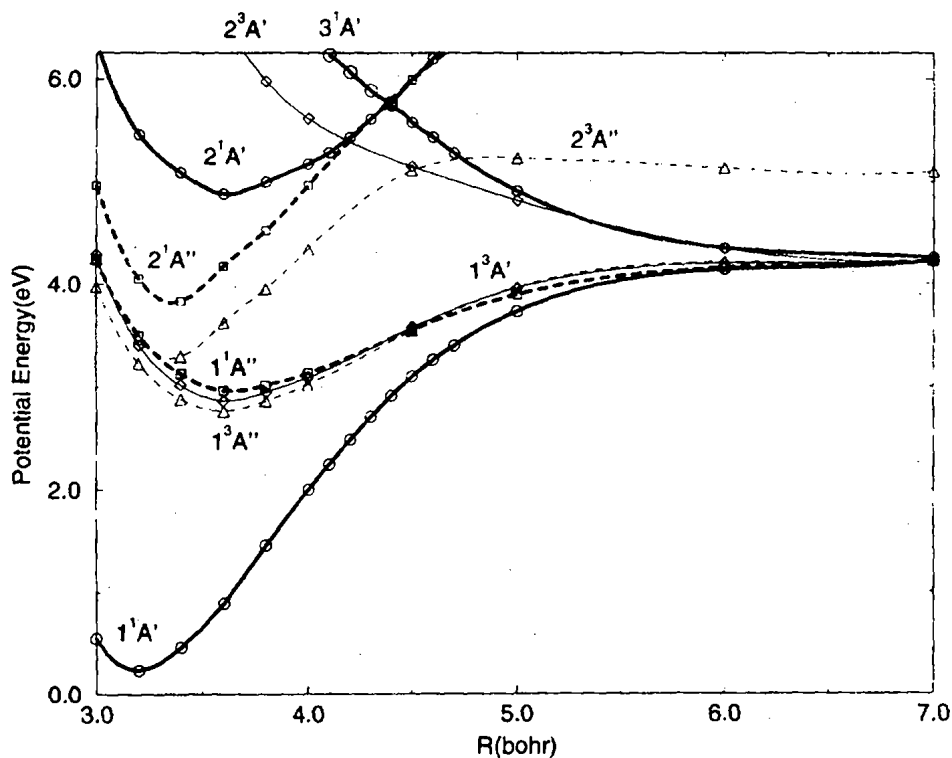


Abbildung 5.36: Zu SO( $X^3\Sigma^-$ ) + O( $^3P$ ) korrelierende SO<sub>2</sub>-Zustände (MRCI-Potentialkurven) [119].

Den Potentialkurven der SO-Dissoziation kann entnommen werden, daß S···O-Paare ebenfalls instabil sind (Abbildung 5.37). Die Potentialkurve, welche die Rekombination der Fragmente S( $^3P$ ) und O( $^3P$ ) beschreibt, verläuft entsprechend den O<sub>2</sub>- und S<sub>2</sub>-Kurven barriereelos zu SO( $X^3\Sigma^-$ ), so daß nach der SO-Photolyse vornehmlich die Rückreaktion stattfindet. Wie die S( $^3S$ )-Bande in Abbildung 5.35 c verdeutlicht, verläßt ein gewisser Teil der Atome die Ursprungskavität. Dies werden, wie bei den CS<sub>2</sub>- und OCS-Experimenten diskutiert wurde, vornehmlich S-Atome im  $^1D$ -Zustand sein.

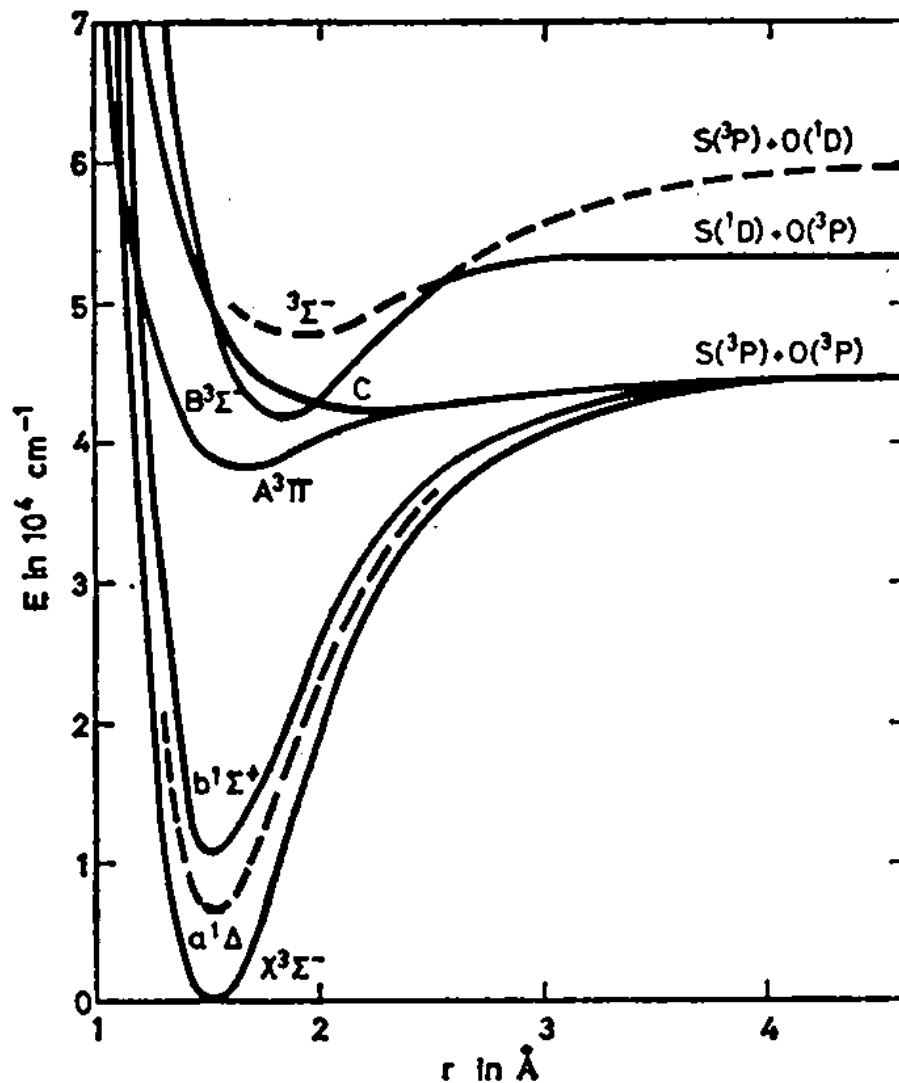


Abbildung 5.37: Potentialkurven für verschiedene Zustände von SO [129, 153].

### Der Käfig-Austritt von $O(^3P)$ nach $SO_2$ -Photolyse

Da durch die  $SO_2$ -Photolyse effizient SO gebildet wird (Abbildung 5.33),  $OS \cdots O$ -Komplexe aber nicht stabil sind, muß ein nicht unerheblicher Teil der Sauerstoffatome die ursprüngliche Kavität verlassen können. Das O-Atom wird während der Photolyse ausschließlich im  $^3P$ -Zustand gebildet, die größte

Austrittswahrscheinlichkeit besteht aber im O(<sup>1</sup>D)–Zustand [154]. Würde die Potentialbarriere von O(<sup>3</sup>P) in Ar wie im Falle des CO<sub>2</sub>–Moleküls [17] eine Rolle spielen, so wäre zu erwarten, daß nur wenige O–Atome den Käfig verlassen würden. Die Diskussion muß daher über den Geometrieaspekt geführt werden.

Der OS–Bindungsabstand in SO<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ ) beträgt 1,431 Å [122, 155] und der OSO–Winkel hat einen Wert von 119,3° [156] (119,5° [155]), der sich im  $\tilde{C}^1B_2$ –Zustand auf 103,75° [157] verkürzt. SO<sub>2</sub> besitzt also sowohl vor als auch nach der SO<sub>2</sub>( $\tilde{C}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ )–Anregung eine stark gewinkelte Struktur. Dies kann dazu führen, daß nach der Photolyse diejenigen Fragmente, die zu SO<sub>2</sub> zurückreagieren, durch Reorganisation des Argongitters getrennt werden (Abbildung 5.38). Die C<sub>2v</sub>–Geometrie fördert hierbei den Einschub eines Ar–Atoms wegen des größeren Raumbedarfes im Vergleich zu einer linearen Geometrie.

Bis hierhin kann zusammengefaßt werden, daß die SO<sub>2</sub>–Photolyse zu SO und O in verschiedenen Kavitäten führt. Die weitere Photolyse von SO führt, allerdings wesentlich weniger effektiv, zu S und O in ebenfalls unterschiedlichen Kavitäten. Der Energietransfer von S auf O folgt, wie die Analyse der Zustände ergibt, keinem resonanten Mechanismus.

### Energietransfermechanismus

Es bleibt demnach zu diskutieren, wie der nichtresonante Energietransfer von S auf O verläuft, und wie diese Atome im Augenblick des Transfers in der Matrix vorliegen. Ein nichtresonanter Mechanismus bedingt, daß sich S und O beim Transfer in Nachbarschaft zueinander befinden müssen. Dies bedeutet, daß eines der beiden Photolyseprodukte in den Ursprungskäfig zurückkehren muß. Diese Diffusion, beispielsweise eines S–Atoms, kann die Folge der Anregung sein. Gegen diesen Prozeß sprechen aber zum einen, daß nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit existiert, daß sich ein Fragment genau in die Richtung der Ausgangskavität bewegt und die meisten Atome in andere Kavitäten diffundieren. Zum anderen würde, sobald S und O wieder eine Kavität besetzen, die SO–Emission sichtbar sein. Zu beachten ist, daß bei der Rückkehr S bzw. O in einem *angeregten* Zustand vorliegen können und da-

her mit einem *repulsiven* SO-Zustand korrelieren können. Die Atome müssen also nicht, wie die Spezies im Grundzustand, unmittelbar zu SO reagieren. Sobald die Atome aber in den Grundzustand deaktiviert worden sind, führt die Rekombination zur SO-Thermolumineszenz, die mit der Emission identisch ist. Somit würde bei der Beobachtung der  $\text{SO}(c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta)$ -Emission die  $\text{S}(^3\text{S})$ -Bande im Anregungsspektrum zu erkennen sein. Wie Abbildung 5.35 zeigt, ist dies nicht der Fall. Darüber hinaus dissoziiert SO im Grundzustand nicht mehr zu S und O, was aber, da die Emission des Sauerstoffatoms detektiert wird, ein wichtiger Bestandteil des Mechanismus sein muß. Die Erklärung des Energietransfers von S auf O über das  $\text{SO}^*$ -Molekül muß folglich als unwahrscheinlich angesehen werden.

Zur Deutung der Experimente muß daher ein alternativer Mechanismus herangezogen werden. Ein Mechanismus, der die Experimente erklärt, besteht darin, daß der Energietransfer nicht von Schwefel auf das ungebundene Sauerstoffatom, sondern auf Argonoxid (Abbildung 5.38) stattfindet. Dabei wird  $\text{ArO}$  in einen CT-Zustand angeregt [91].

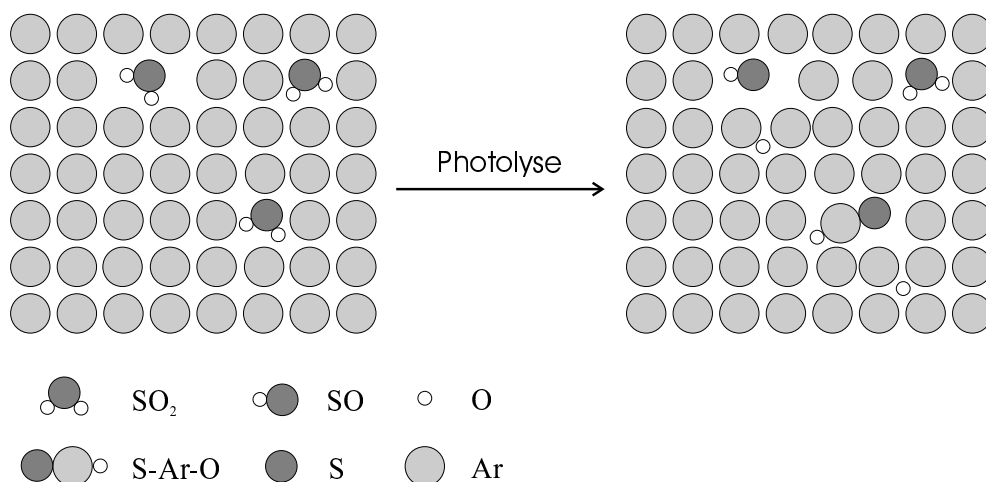


Abbildung 5.38: Vorgeschlagener Mechanismus der Photolyse von  $\text{SO}_2$  in der Ar-Matrix (schematisch).

In diesem Fall muß das Schwefelatom nicht in die Ursprungskavität des Sauerstoffatoms zurückkehren, sondern kann die Energie direkt auf ein benachbartes Argonoxid-Molekül übertragen. Der Vergleich der experimentell



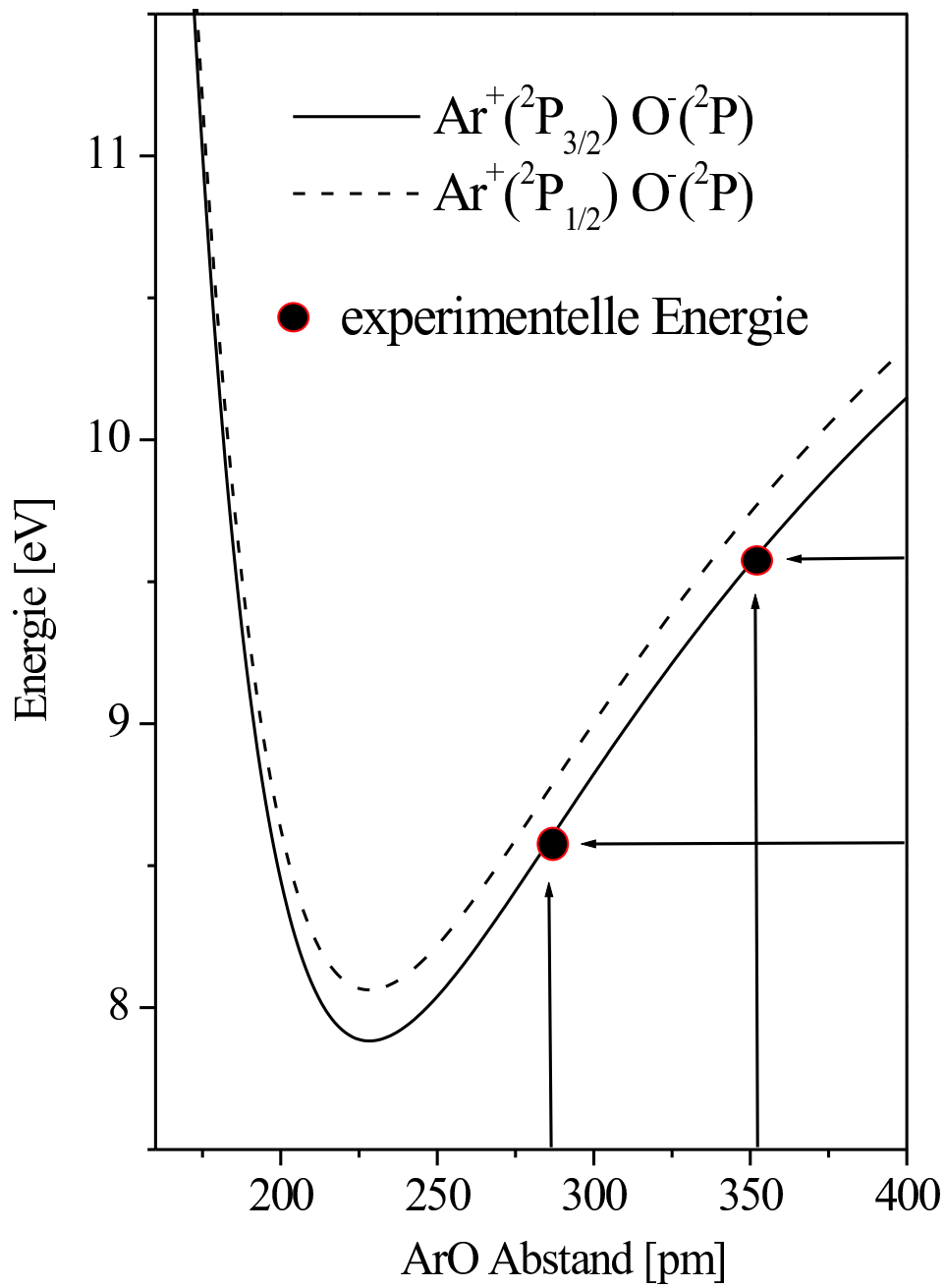


Abbildung 5.39: Empirische Kurven von ArO [91].

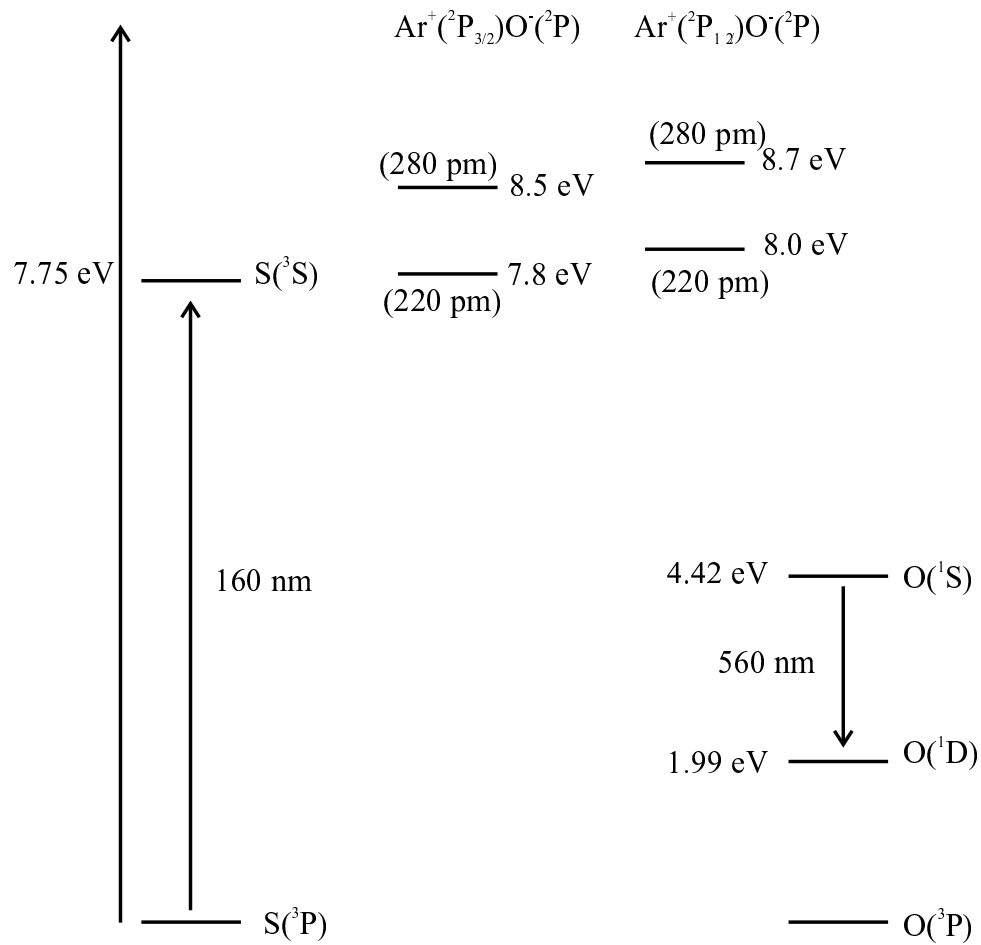


Abbildung 5.40: Energietransfer von S auf ArO.

gemessenen Anregungsenergien für die Zustände von  $Ar^+O^-$  (z. B. 8,55 eV, O-Atom-Zwischengitterplatz) mit der  $S(^3S)$ -Anregungsenergie (7,74 eV) scheint dem zunächst zu widersprechen. Abbildung 5.39 zeigt jedoch deutlich, daß die  $Ar^+O^-$ -Anregungsenergie bis zu einem Minimum (ca. 7,8 eV für  $Ar^+(^2P_{3/2})O^-(^2P)$  und 8,0 eV für  $Ar^+(^2P_{1/2})O^-(^2P)$ ) stark abgesenkt wird, wenn sich Argon und Sauerstoff annähern. Daher ist es in einer gestörten Einbaulage durchaus denkbar, daß die Zustände von Schwefel und Argonoxid in Resonanz treten. Diese Störung kann beispielsweise durch das S-Atom hervorgerufen werden.

Nach dem Transfer zerfällt der Charge-Transfer-Komplex zum Argon-

und Sauerstoffatom und führt zur Emission des O–Atoms (Abbildung 5.40). Zu beachten ist, daß dieser Mechanismus resonant bezüglich des Argonoxids verläuft, aber nichtresonant im Hinblick auf das Sauerstoffatom.

Die Beteiligung von ArO erklärt ebenfalls, warum ein Energietransfer von S auf O auftritt, während der analoge Prozeß im Fall von SO und O nicht beobachtet wird. Das S–Atom kann wie das O–Atom mit Ar wechselwirken, so daß es einen Komplex der Art S–Ar–O bilden kann. Aufgrund dieser Wechselwirkung werden die Zustände des Argonoxids weiter abgesenkt. Bei SO ist die Ausbildung eines Komplexes OS–Ar–O bzw. SO–Ar–O erschwert, da das Molekül die richtige Orientierung haben muß und für Ar–S bzw. Ar–O benötigte Elektronen durch die SO–Molekülbindung abgezogen werden. Darüber hinaus kann es über die Vielzahl der angeregten SO–Zustände und deren Schwingungsniveaus zu einer schnellen Desaktivierung von SO(D<sup>3</sup>Π) zu niedrigeren Valenzzuständen kommen. Dies macht die Bildung eines angeregten OS–Ar–O–Komplexes unwahrscheinlich. Beim Schwefelatom sind derartige Abregungskanäle dagegen nicht vorhanden.

### Zusammenfassung

Ein resonanter Energietransfer von S auf O kann aufgrund der Analyse der angeregten Zustände ausgeschlossen werden. Ein nichtresonanter Prozeß, wie in den Komplexen OC···O, SC···O und SC···S, kann die Experimente nicht erklären, da S···O–Paare nicht stabil sind. Ein resonanter Transfer von S auf ArO ist mit den Experimenten im Einklang. Dieser Prozeß erklärt gleichzeitig, warum der Energietransfer von SO auf O (bzw. ArO) nicht beobachtet wird.

## 5.5 Das CO/SO–System

In diesem Kapitel wird untersucht, unter welchen Bedingungen der Energietransfer zwischen zwei Molekülen in einem vieratomigen System abläuft. Dazu wurden OCS und N<sub>2</sub>O in einer Argonmatrix abgeschieden und während der Spektrenaufnahme photolysiert. Die entstehenden Schwefel- und Sauerstoffatome reagieren, sofern sie in einem genügend kleinen Abstand zueinander gebildet werden, zu SO. Somit werden durch die Photolyse der Vorläufermoleküle die zweiatomigen Moleküle N<sub>2</sub>, CO und SO gebildet.

Besonderes Augenmerk wird dabei darauf gerichtet, ob sich die Moleküle CO und SO innerhalb eines Käfigs befinden müssen, damit der Energietransfer stattfinden kann. Das ebenfalls gebildete Stickstoffmolekül sollte sich bezüglich des Energietransfers wie die Argonatome inert verhalten, da seine Zustände mit denen der anderen Dissoziationsprodukte nicht in Resonanz treten können [40].

### 5.5.1 Darstellung des CO/SO–Systems

#### N<sub>2</sub>O–Photolyse

Die Photolyse von N<sub>2</sub>O wird durch Anregungsspektren zwischen 100 und 160 nm während der Detektion der O(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)–Emission bei 560 nm nachgewiesen (Abbildung 5.41). In dieser Region befinden sich die Absorptionsmaxima von N<sub>2</sub>O(C<sup>1</sup>Π) bei ca. 138 nm und N<sub>2</sub>O(D<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) bei ca. 125 nm. Nach Anregung in den dissoziativen D<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>–Zustand dissoziiert N<sub>2</sub>O direkt zu N<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) und O(<sup>3</sup>P). Die Anregung in den gebundenen C<sup>1</sup>Π–Zustand führt durch Prädissoziation in den D<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>–Zustand zu denselben Photolyseprodukten [102, 158]. Das Bandenmaximum der Anregung für N<sub>2</sub>O in der Argonmatrix ist bei ca. 125 nm lokalisiert [159], wie das in dieser Arbeit aufgenommene Spektrum bestätigt. Anhand der Abnahme der Bandenintensitäten wird deutlich, daß N<sub>2</sub>O während der Spektrenaufnahme effizient photolysiert wird.

#### OCS–Photolyse

Die Photolyse von OCS wird durch Zunahme der Photolyseprodukte CO und S verfolgt. Anregungsspektren zwischen 130 und 170 nm, die bei Beob-

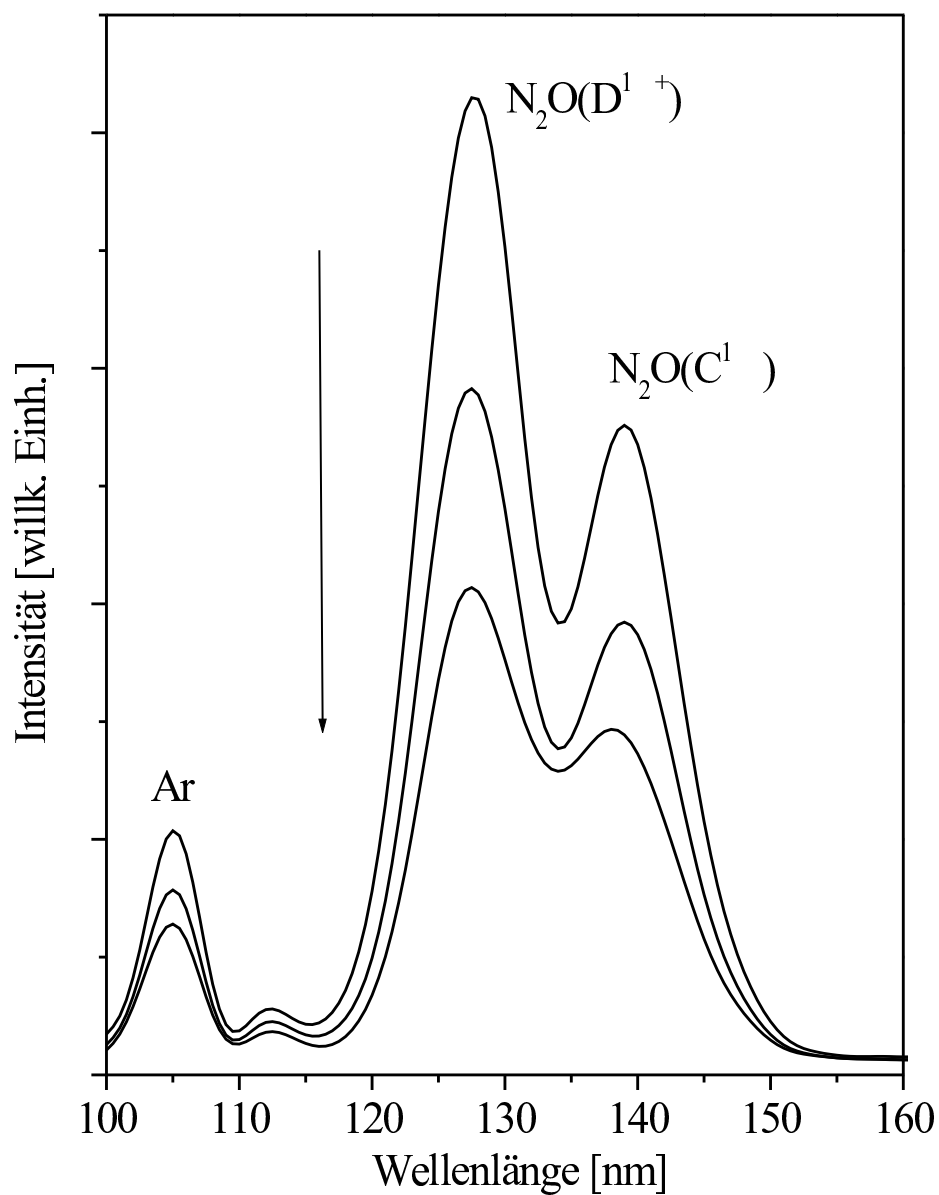


Abbildung 5.41: Photolyse von  $N_2O$ , Beobachtung der  $O(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission (560 nm). Die Spektren sind mit zunehmender Photolysedauer von oben nach unten aufgetragen.

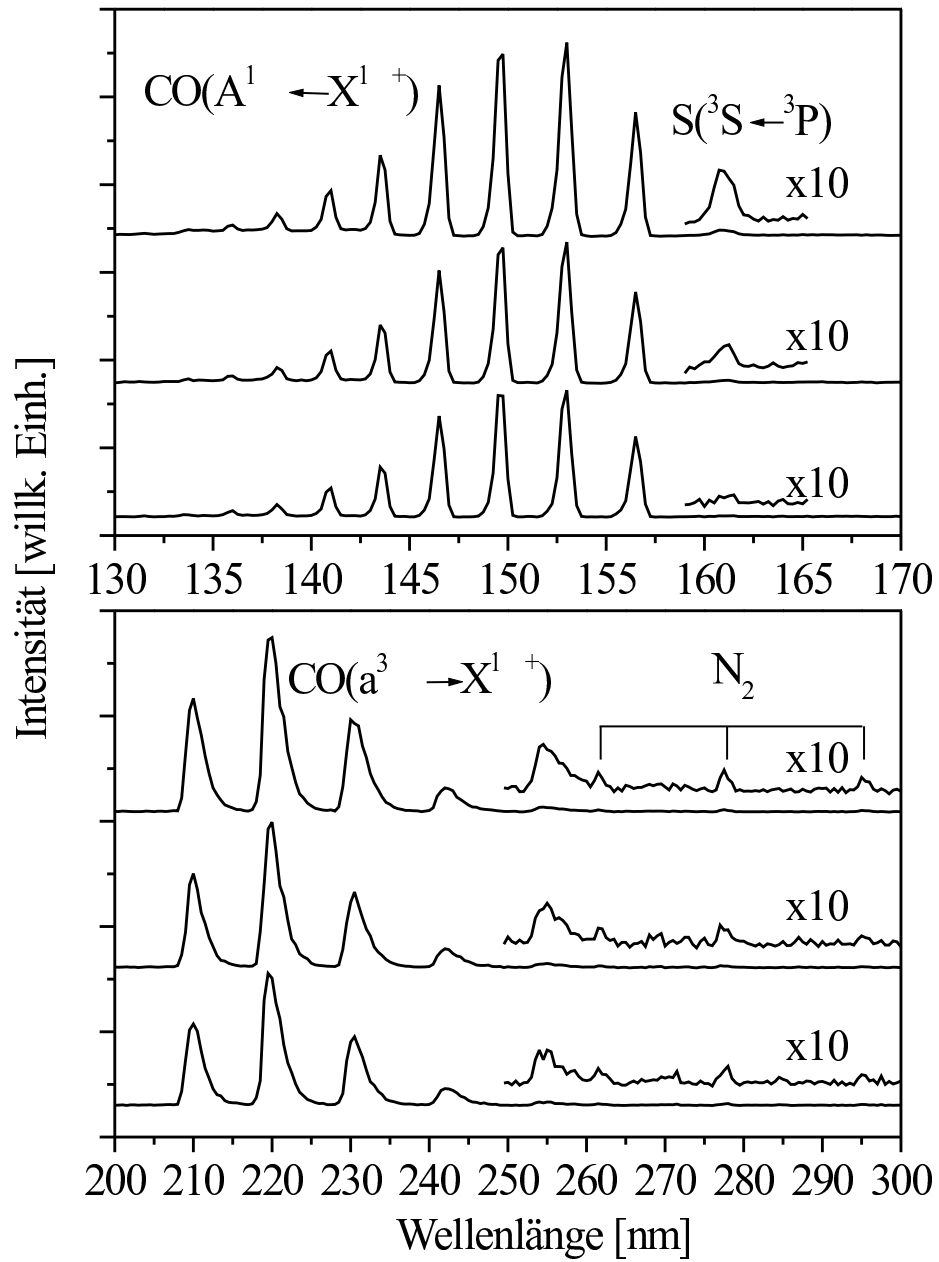


Abbildung 5.42: Zunahme von CO und S während der OCS-Photolyse. Oben: Zunahme der  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Banden und der  $\text{S}(^3S \leftarrow ^3P)$ -Bande bei Beobachtung der  $\text{CO}(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Emission bei 220 nm (von unten nach oben mit zunehmender Photolysedauer aufgetragen). Unten: Zunahme der  $\text{CO}(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Banden bei Anregung des  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Übergangs bei 149,65 nm (von unten nach oben mit zunehmender Photolysedauer aufgetragen).

achtung der  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission bei 220 nm aufgenommen werden (Abbildung 5.42 oben), zeigen eine Zunahme der Intensität der  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Banden sowie der  $\text{S}(\text{}^3\text{S} \leftarrow \text{}^3\text{P})$ -Bande. Im Emissionsspektrum (Abbildung 5.42 unten) ist das Wachstum der  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Banden bei Anregung in den  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Zustand bei 149,65 nm mit fortschreitender Photolyse zu sehen.

### SO-Bildung

Die Bildung von SO wird im Anregungsspektrum über die  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$ -Banden im Bereich von 159 bis 165 nm bei Beobachtung der  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ -Emission (625 nm) nachgewiesen (Abbildung 5.43 oben). Zusätzlich sind die Banden des  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergangs detektierbar.

Zu beachten ist, daß sich bei 625 nm *keine* Bande der bekannten, zwischen 600 und 800 nm lokalisierten Triplet-Triplett-Emissionen von CO befindet, so daß die Anwesenheit der CO-Banden im Anregungsspektrum tatsächlich den Energietransfer von CO auf SO dokumentiert. Der Vergleich der Triplet-Triplett-Emissionen mit der  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ -Emission findet sich in Abbildung 5.44 (die Potentialkurven der unteren CO-Triplettzustände sind in Abbildung 5.45 gezeigt). Die CO-Triplet-Triplett-Emissionen, die in einer reinen CO/Ar-Matrix ohne weiteres zu beobachten sind (Spektrum a), sind bei den  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$ -Experimenten wegen ihrer geringen Intensität nicht detektierbar (Spektrum b). Das Spektrum aus dem  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$ -Experiment wird somit völlig von den SO-Banden dominiert.

Im Emissionsspektrum (Abbildung 5.43 unten) wird der Energietransfer und die SO-Bildung durch Detektion der  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ -Banden bei Anregung in den  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$  (149,65 nm) verfolgt. Wie bei der Direktanregung in  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi)$  können anhand der Form der Emissionsbanden zwei SO-*sites* identifiziert werden, die im folgenden genauer betrachtet werden.

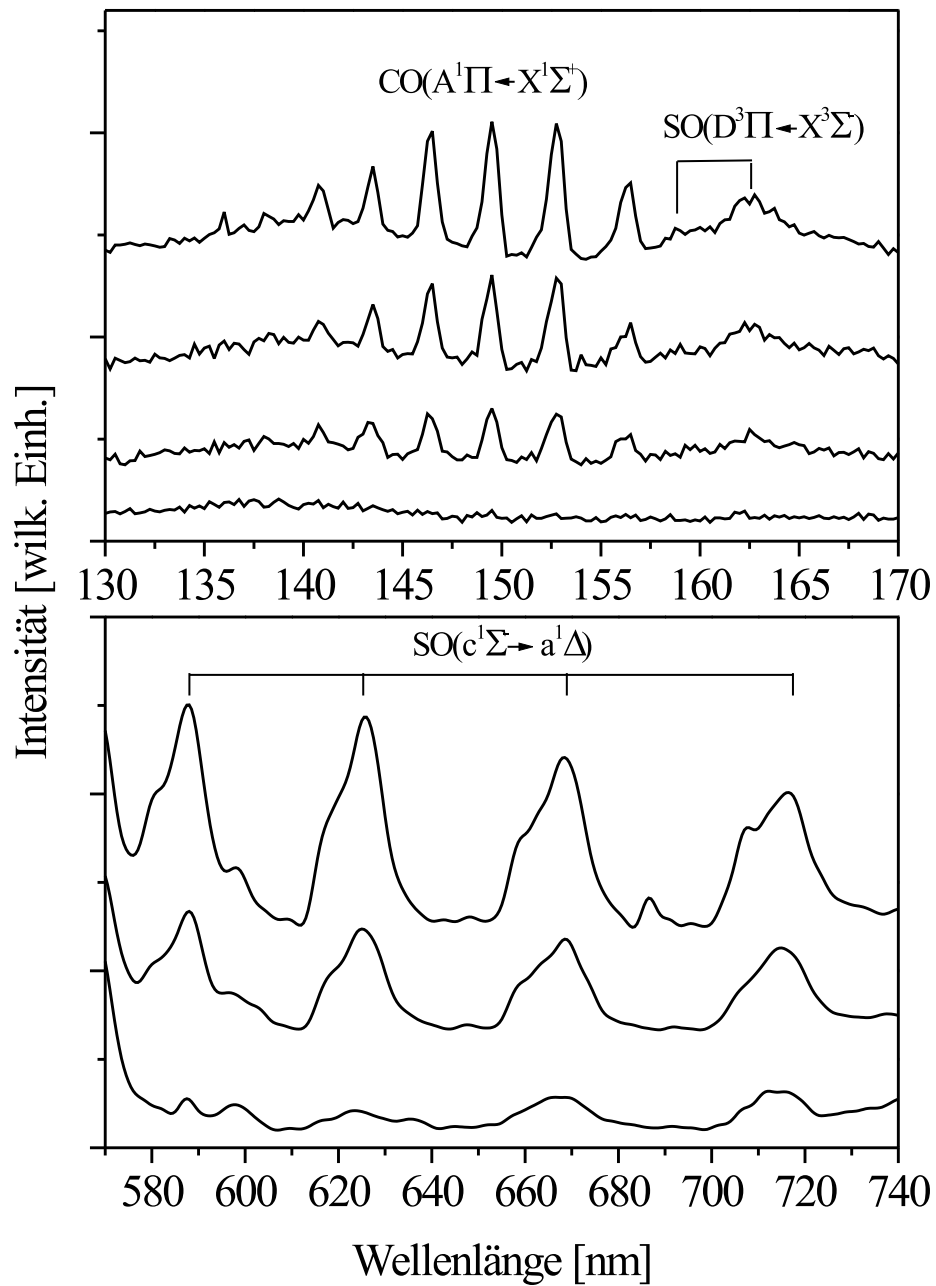


Abbildung 5.43: Energietransfer von CO auf SO mit fortschreitender Photolyse. Oben: Zunahme der CO( $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ )– und SO( $D^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-$ )–Banden. Detektion der SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )–Emission (625 nm). Unten: Zunahme der SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )–Banden. Anregung in den CO( $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ )–Zustand (149,65 nm).



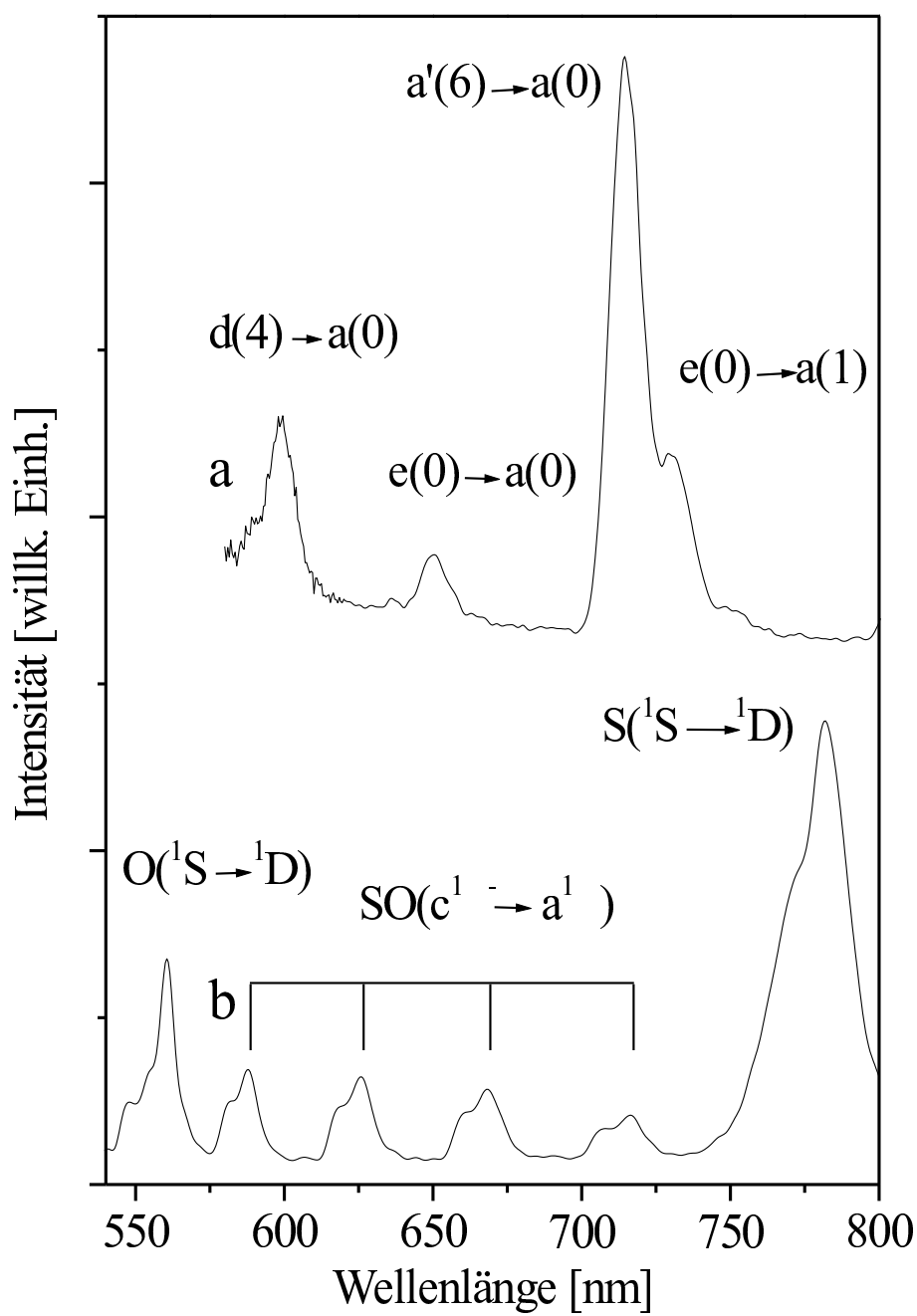


Abbildung 5.44: <sup>a</sup>Triplet-Triplett-Banden von CO. Anregung: 152,8 nm. <sup>b</sup> SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )-Banden. Anregung: 161,0 nm.

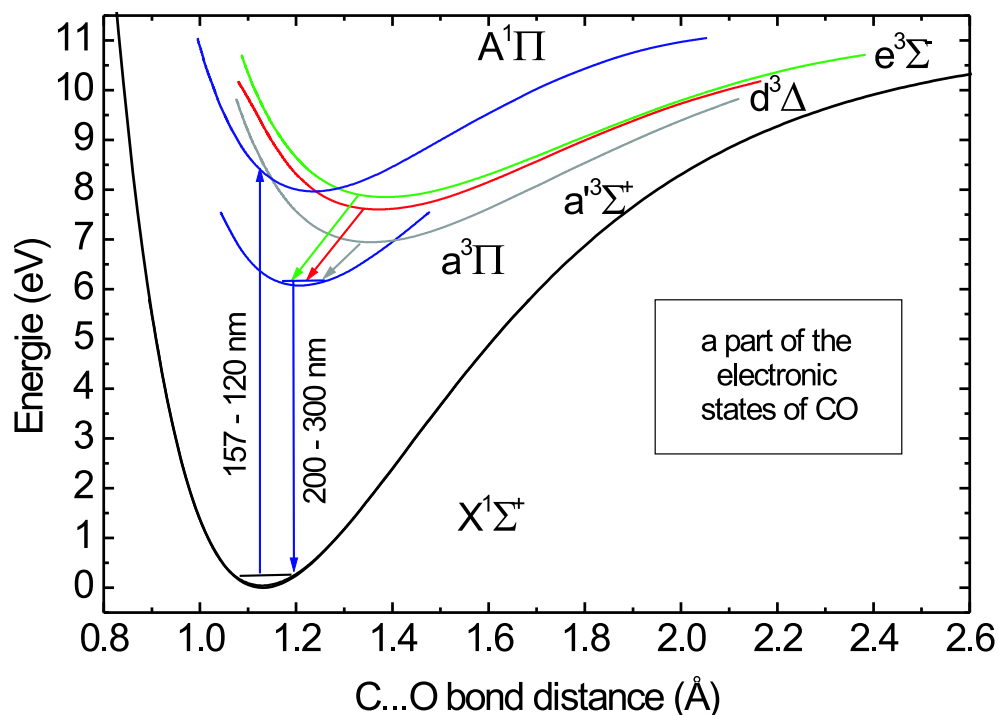


Abbildung 5.45: Potentialkurven ausgewählter Zustände von CO [160].

### 5.5.2 Energietransfer von CO auf SO

#### Die ... von SO in der Ar-Matrix

Um den Mechanismus des Energietransferprozesses aufzuklären, sind genauere Informationen über die Einbaulagen von SO nach der  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$ -Photolyse nötig. Weiterhin muß geklärt werden, ob CO sich für den Energietransferprozeß im selben Käfig wie SO befinden muß. Dazu ist die Analyse der  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Banden bei verschiedenen Emissionswellenlängen notwendig (Abbildung 5.46).

Zunächst kann festgestellt werden, daß die Anregungsspektren im Bereich der  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$ -Banden den SO-Spektren der  $\text{SO}_2$ -Experimente gleichen. Die Schwingungsstruktur ist erkennbar und die auf *site* II (625 nm) der SO-Emission aufgenommenen  $\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-$ -Banden (Abbildung 5.46

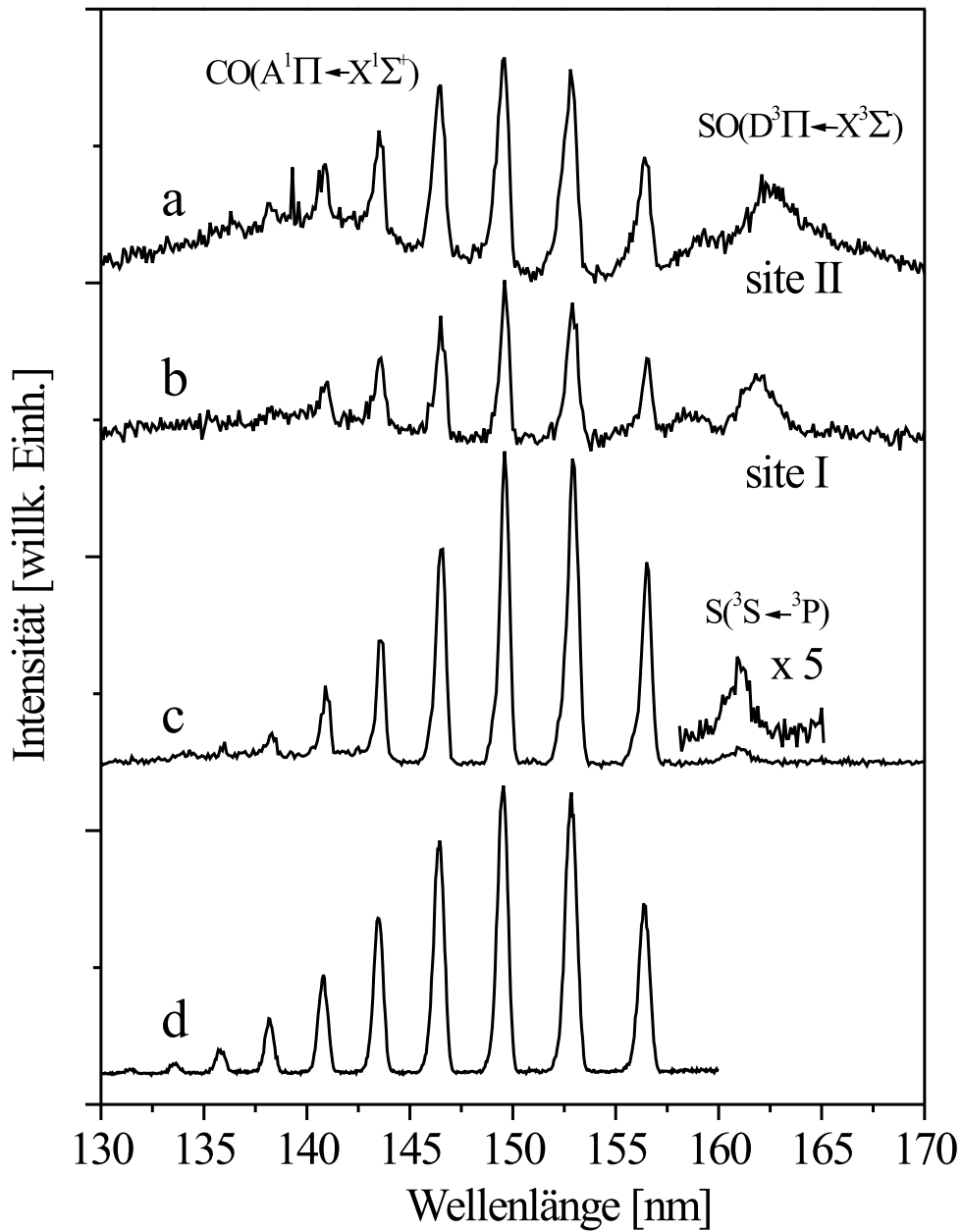


Abbildung 5.46: Vergleich der  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -,  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$ - und  $\text{S}(\text{}^3\text{S} \leftarrow \text{}^3\text{P})$ -Anregungsbanden bei verschiedenen Detektionswellenlängen. Detektion: <sup>a</sup>  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ , *site* II (625 nm). <sup>b</sup>  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ , *site* I (618 nm). <sup>c</sup>  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$  (220 nm). <sup>d</sup>  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$  (220 nm) in einer reinen CO/Ar-Matrix.

a) sind langwellig zu den auf *site* I (618 nm) aufgenommenen verschoben und weisen eine Verbreiterung auf (Spektrum b). Zusätzlich werden in beiden Spektren die  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Banden detektiert. Es bleibt also erst einmal festzuhalten, daß SO sowohl durch  $\text{SO}_2$ -Photolyse (Kapitel 5.4) als auch durch Reaktion von S und O in zwei verschiedenen *sites* gebildet wird.

Der Vergleich der beiden bei Beobachtung der SO-Emission aufgenommenen Spektren mit dem auf der  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission (220 nm) aufgenommenen (5.46 c) zeigt im Bereich der CO-Banden bei dieser Auflösung keinen Unterschied. Auch im Vergleich zum  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -System einer reinen CO/Ar-Matrix (5.46 d) zeigt sich keine Verschiebung der Banden. Es fällt allerdings sofort auf, daß in Spektrum c (Detektion der CO-Emission) keine SO-Banden detektierbar sind. Statt dessen ist die  $\text{S}(\text{S}^3\text{S} \leftarrow \text{S}^3\text{P})$ -Bande bei 160,9 nm beobachtbar. Dieser Energietransfer von S auf CO wurde schon in den OCS-Experimenten ausführlich besprochen. Der direkte Spektrenvergleich zeigt also deutlich, daß *nur* der Energietransfer von CO auf SO stattfindet. Der umgekehrte Fall tritt *nicht* ein.

Die Analyse des  $\text{SO}(\text{c}^1\Sigma^- \rightarrow \text{a}^1\Delta)$ -Systems bei verschiedenen Anregungswellenlängen innerhalb der  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$ -Banden (Abbildung 5.47) ist überraschend, da die Ergebnisse von den bei den  $\text{SO}_2$ -Experimenten gewonnenen erheblich abweichen. Die Einstrahlung mit 163,5 nm, bei der SO in *site* II angeregt wird, zeigt in der Emission Banden, die ausschließlich *site* II zugeordnet werden. (Abbildung 5.47 a). Bei dem entsprechenden  $\text{SO}_2$ -Experiment können dagegen zusätzlich Schultern der Emission aus *site* I festgestellt werden (Spektrum c). Eine Anregung bei 161,0 bzw. 161,5 nm, bei der größtenteils in die Banden von SO in *site* I eingestrahlt wird, zeigt in den  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$ -Experimenten intensive Banden der Emission aus *site* II mit Schultern der *site* I-Banden (Spektrum b), während bei den  $\text{SO}_2$ -Experimenten die *site* I-Struktur das Spektrum dominiert (Spektrum d).

Da die Wellenlängen der SO-Emissionen in den  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$ - und den  $\text{SO}_2$ -Experimenten identisch sind, ist es unwahrscheinlich, daß die beiden gefundenen Einbaulagen sich von Experiment zu Experiment drastisch unterscheiden. Die Unterschiede in den Intensitäten können mit der Häufigkeit erklärt werden, mit welcher sich SO nach der Photolyse in den einzelnen *sites* befindet. Die  $\text{SO}_2$ -Experimente deuten darauf hin, daß SO ungefähr zu gleichen

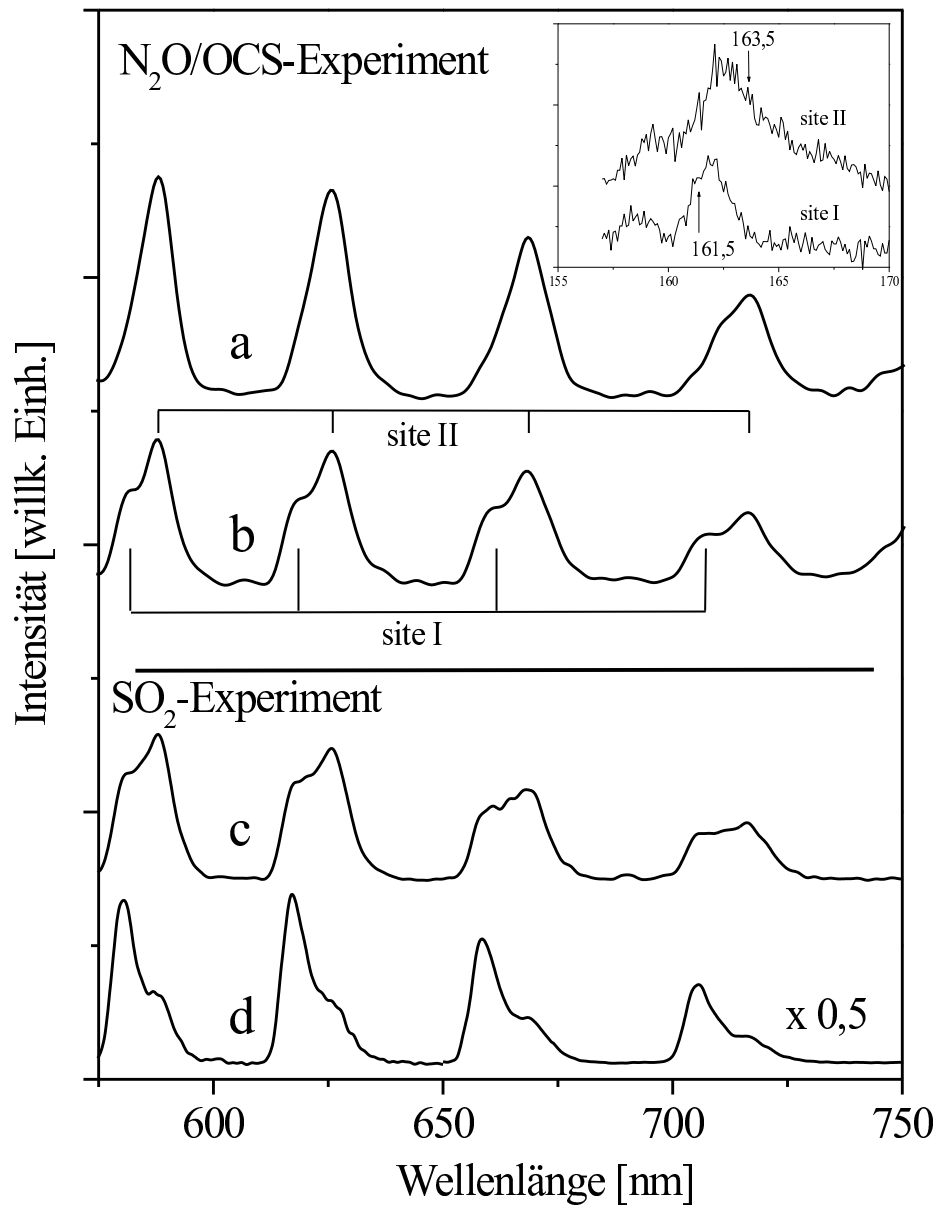


Abbildung 5.47: Vergleich der  $\text{SO}(c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta)$ -Banden bei verschiedenen Anregungswellenlängen innerhalb der  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$ -Bande. Oben:  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$ -Matrix. Anregung: *a* site II (163,5 nm). *b* site I (161,0 nm). Unten:  $\text{SO}_2$ -Matrix. Anregung: *c* site II (163,5 nm). *d* site I (161,5 nm). Insert:  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi)$ -Anregungsbanden.

Teilen in beiden *sites* vorliegt. In den N<sub>2</sub>O/OCS-Experimenten ist dagegen erkennbar, daß das Molekül *bevorzugt* in *site* II gebildet wird. Im folgenden wird die Anordnung von CO und SO in diesen beiden *sites* betrachtet.

### Die relative Anordnung von SO und CO in der Matrix

Zur Klärung der Frage, ob sich CO und SO während des Energietransfers in einer Kavität befinden müssen, oder ob der Transfer auch zwischen nicht unmittelbar benachbarten Molekülen abläuft, ist es notwendig, die CO( $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ )-Banden mit sehr hoher Schrittgenauigkeit des Monochromators (hier: 0,02 nm/pt) auf der SO- und der CO-Emission zu untersuchen. Wie Abbildung 5.48 verdeutlicht, deutet die Verschiebung in den Bandenmaxima auf eine Beeinflussung der Zustände von CO durch ein Nachbaratom/-molekül innerhalb einer Kavität hin.

Die Detektion der SO( $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$ )-Emission bei 618 nm (SO in *site* I) (Abbildung 5.48 b) und der CO( $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ )-Emission bei 220 nm (Abbildung 5.48 c) führt zum gleichen Anregungsspektrum mit einem Maximum der CO-Bande bei 152,94 nm. Wie schon in den OCS-Experimenten gezeigt, ist nach der Photolyse von OCS keine Verschiebung der CO( $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ )-Banden gegenüber einer *reinen* CO/Ar-Matrix zu erkennen. Es kann also davon ausgegangen werden, daß diese Spektren CO zuzuordnen sind, welches in der Matrix isoliert oder in einer zweifach- oder höher substituierten *site* weit von einem Nachbarmolekül entfernt vorliegt.

Bei der Detektion der SO-Emission bei 625 nm (SO in *site* II) ist die CO-Bande dagegen kurzweilig verschoben bei 152,88 nm lokalisiert (Abbildung 5.48 a). Zusätzlich ist die Bande auf der kurzwelligen Seite verbreitert. Dieses Spektrum wird daher einem CO-Molekül in einer gestörten Einbaulage zugeordnet. Bemerkenswert ist, daß die Detektion des Energietransfers nicht zu einem Doppelmaximum in der CO( $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ )-Bande führt, der Transfer also ausschließlich zwischen jeweils zwei Spezies in einer definierten Anordnung zueinander verläuft.

Es kann demzufolge festgehalten werden, daß der Energietransfer von CO auf SO in *site* I nur nach Anregung eines *ungestörten* CO-Moleküls zu detektieren ist, während die Emission von SO in *site* II ausschließlich nach

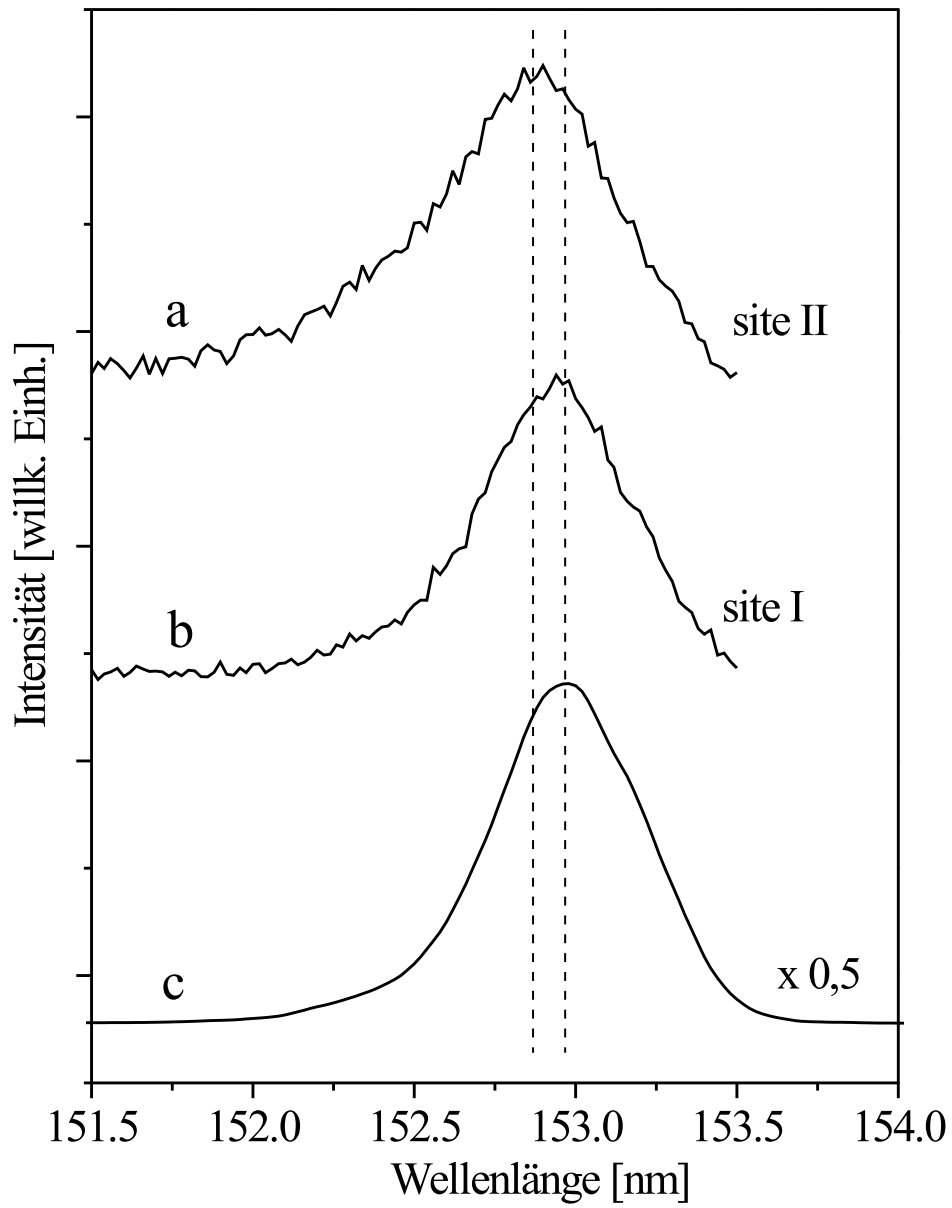


Abbildung 5.48: Vergleich einer CO(A<sup>1</sup>Π ← X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)-Bande bei verschiedenen Emissionswellenlängen. Detektion: <sup>a</sup> SO(c<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> → a<sup>1</sup>Δ), site II (625 nm). <sup>b</sup> SO(c<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup> → a<sup>1</sup>Δ), site I (618 nm). <sup>c</sup> CO(a<sup>3</sup>Π → X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) (220 nm).

Anregung eines *gestörten* CO-Moleküls detektiert wird. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, um den Mechanismus des Energietransfers im folgenden zu klären.

Emissionsspektren des  $\text{CO}(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Systems, die nach der Einstrahlung in eine  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Bande aufgenommen wurden, bestätigen, daß das CO-Molekül sowohl in einer gestörten, als auch in einer ungestörten Einbaulage vorliegt (Abbildung 5.49). Das auf der kurzwelligen Verbreiterung einer  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Bande aufgenommene Spektrum zeigt eine deutliche kurzwellige Verschiebung der CO-Emissionsbanden (Abbildung 5.49 a). Desweiteren weisen die Banden eine charakteristische Struktur auf. Spektren, die durch Anregung in der Nähe des Maximums der  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Bande detektiert wurden, enthalten diese spektroskopischen Merkmale dagegen nicht (Abbildung 5.49 b,c,d).

Als Ursache der Störung kommt das SO-Molekül in Frage. Die Bildung von SO in der Matrix kommt durch die Reaktion der aus den Vorläufermolekülen  $\text{N}_2\text{O}$  und OCS gebildeten Sauerstoff- und Schwefelatome zustande. Da die Bewegung der Atome durch das Matrixgitter beeinträchtigt ist, kann das SO-Molekül nur innerhalb eines gewissen Radius um die Vorläufermoleküle entstehen.

Im Prinzip gibt es zwei Arten der SO-Bildung. Befinden sich  $\text{N}_2\text{O}$  und OCS nach der Abscheidung in einer Kavität und werden photolysiert, so entsteht CO, das unmittelbar benachbart zu SO vorliegt. Aufgrund seiner Größe sollte dieses System mindestens in einer zweifach substituierten Einbaulage vorliegen. Die Wechselwirkung zwischen CO und SO führt im Anregungsspektrum zu den kurzwellig verschobenen und verbreiterten  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Banden als auch zu den verschobenen  $\text{SO}(D^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-)$ -Banden. Die Tatsache, daß die gegenseitige Beeinflussung nur klein ist (geringe Verschiebung der Maxima) zeigt, daß die Moleküle in der Kavität benachbart sind, aber einen gewissen Abstand voneinander aufweisen.

Die zweite Möglichkeit der SO-Bildung besteht darin, daß  $\text{N}_2\text{O}$  und OCS aus zwei verschiedenen, nur durch wenige Argonatome voneinander getrennte Kavitäten photolysiert werden, die Produkte O und S, vor allem im  $^1\text{D}$ -Zustand [154], den Käfig verlassen und in eine gemeinsame andere Kavität wechseln. In diesem Fall befinden sich CO und SO nach der Photolyse nicht in einer Kavität und folglich zeigt CO die spektroskopischen Eigenschaften



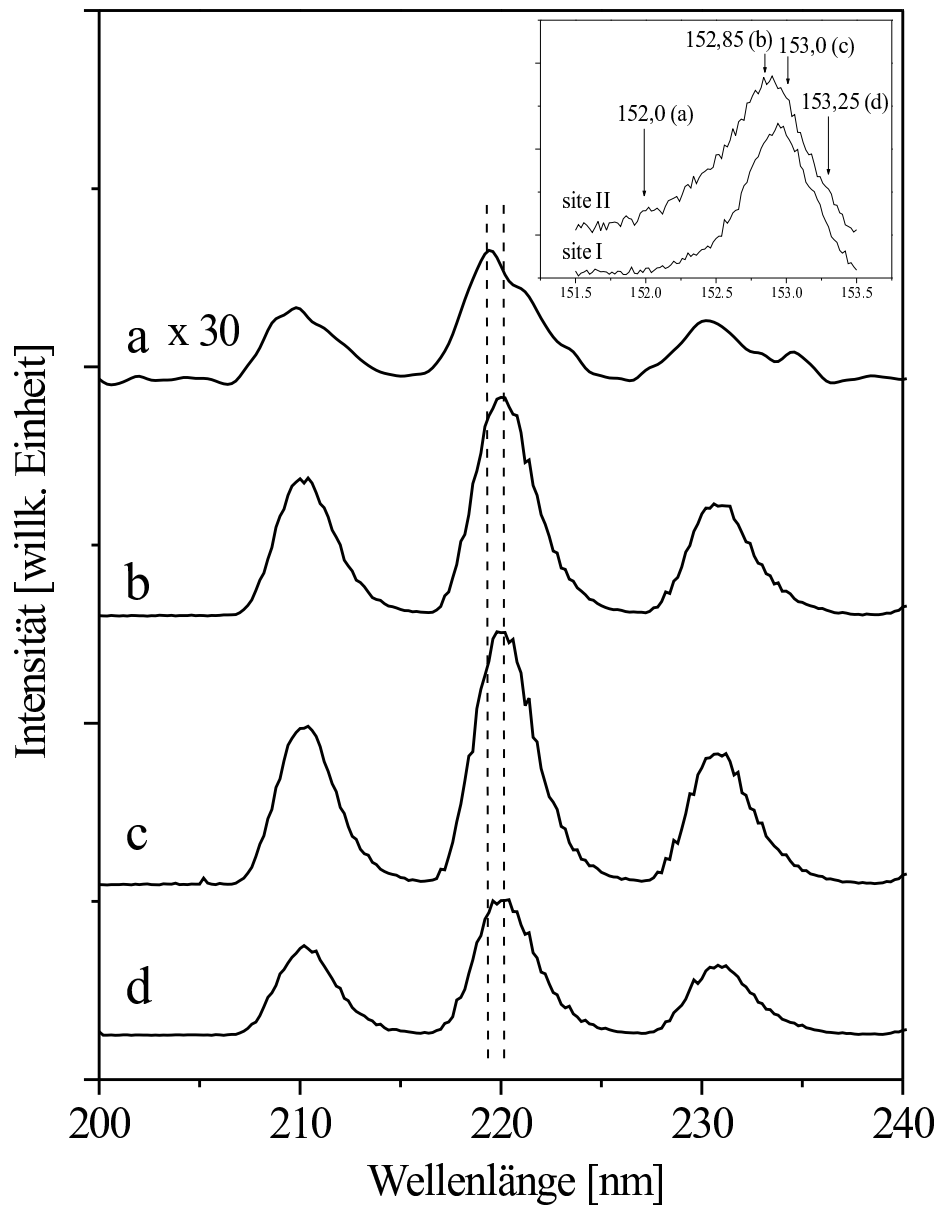


Abbildung 5.49: Vergleich der  $\text{CO}(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ -Banden. Anregung innerhalb einer  $\text{CO}(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Bande. *a*: 152,0 nm. *b*: 152,85 nm. *c*: 153,0 nm. *d*: 153,25 nm. Insert:  $\text{CO}(A^1\Pi)$ -Anregungsbanden.

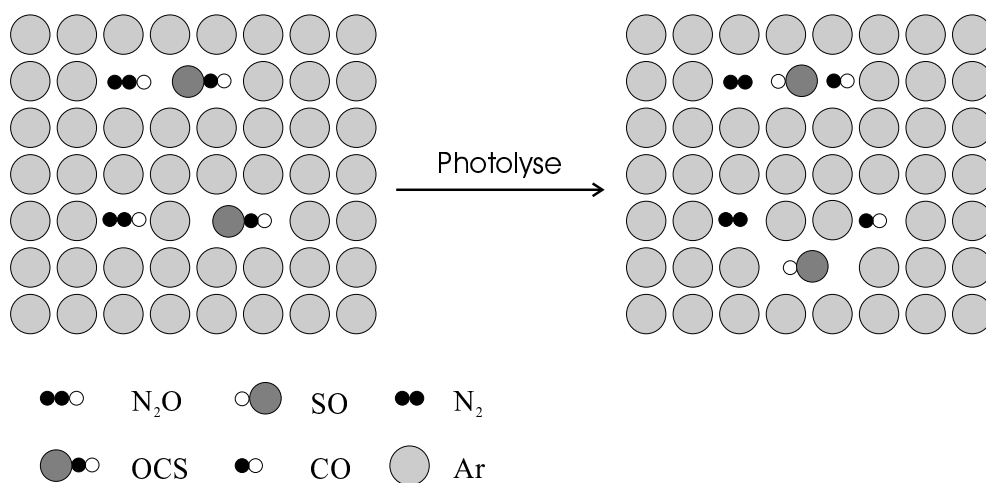


Abbildung 5.50: Möglichkeiten der SO-Bildung (schematisch). Oben: Bildung von CO und SO nach Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$  innerhalb einer Kavität (*site II*). Unten: Bildung von CO und SO nach Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$  aus verschiedenen Kavitäten (*site I*).

eines isolierten Moleküls. Dies erklärt, warum die  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Bande, die auf *site I* der SO-Emission detektiert wird, mit der auf der  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Emission aufgenommenen Bande übereinstimmt. Abbildung 5.50 zeigt die beiden Möglichkeiten der SO-Bildung noch einmal auf.

Wenn nur diese beiden Arten CO in der Matrix vorlägen, sollte erwartet werden, daß die auf  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$  aufgenommene  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Bande ein Doppelmaximum aufweisen würde, das beide CO-Arten anzeigt. Es muß jedoch bedacht werden, daß der weitaus größte Teil der CO-Moleküle aus einem OCS-Molekül stammt, welches nicht in der Nähe eines  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküls vorliegt und somit nicht zur SO-Bildung beiträgt. Diese dritte Art CO wird im Anregungsspektrum identifiziert, wenn die CO-Emission beobachtet wird, nicht aber, wenn der Energietransfer durch Beobachtung der SO-Emission dokumentiert werden soll. Die wesentlich kleineren Anteile der CO-Moleküle, die sich in der Nähe von SO aufhalten, werden durch die Bande dieser isoliert vorliegenden CO-Moleküle vollständig überdeckt. Die  $\text{O}({}^1\text{S} \rightarrow {}^1\text{D})$ - und  $\text{S}({}^1\text{S} \rightarrow {}^1\text{D})$ -Emissionen in Abbildung 5.44 b bestätigen ebenso wie die SO-Thermolumineszenz, die im Anschluß an die Energietransferex-

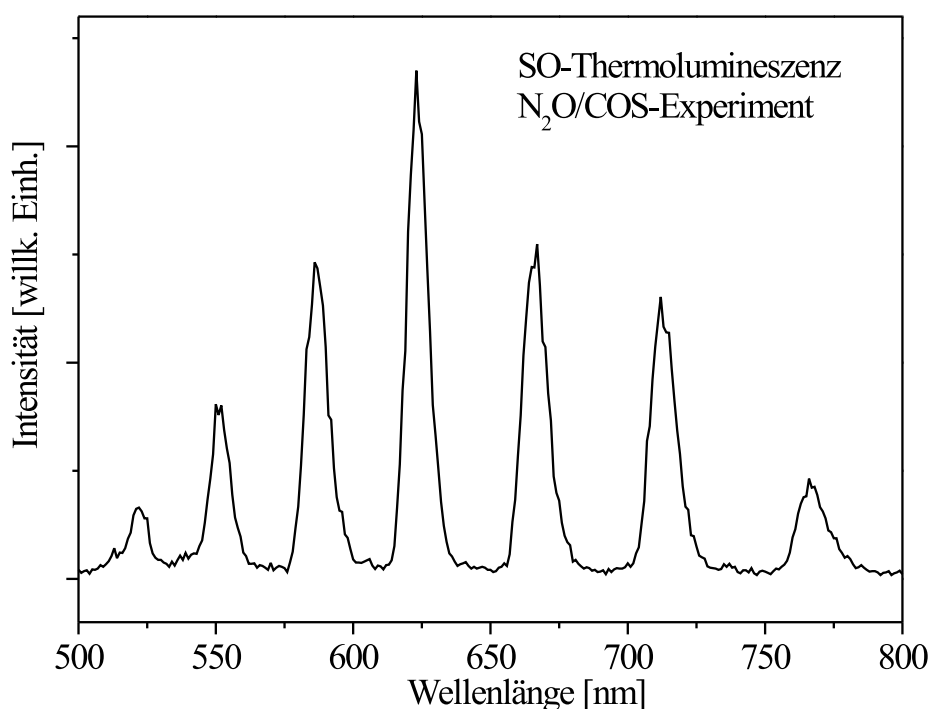


Abbildung 5.51:  $\text{SO}(c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta)$ -Thermolumineszenz.

perimente aufgezeichnet wurde (Abbildung 5.51), daß der größte Teil der Dissoziationsprozesse von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{OCS}$  auf der Stufe des Sauerstoff- und des Schwefelatoms stehenbleibt und keine  $\text{SO}$ -Bildung eintritt.

### Mechanismus des Energietransfers

Mit den obigen Informationen ist es möglich, den Mechanismus des Energietransfers zu bestimmen. Die Experimente zeigen, daß ein Energietransfer zwischen Donator und Akzeptor nur stattfindet, wenn die räumliche Nähe der Spezies  $\text{CO}$  und  $\text{SO}$  gegeben ist. Ein  $\text{CO}$ -Molekül, das sich mit  $\text{SO}$  in einer Kavität befindet, überträgt die Energie also nur auf dieses  $\text{SO}$ -Molekül.  $\text{CO}$ , welches sich isoliert, aber in der Nähe des aus dem  $\text{OCS}$ -Vorläufermoleküls gebildeten  $\text{SO}$ -Moleküls befindet, überträgt die Energie dagegen nur auf diese Art  $\text{SO}$ -Moleküle (Abbildung 5.52).

Damit kann ein radiativer Transfer ausgeschlossen werden. Denn ob-

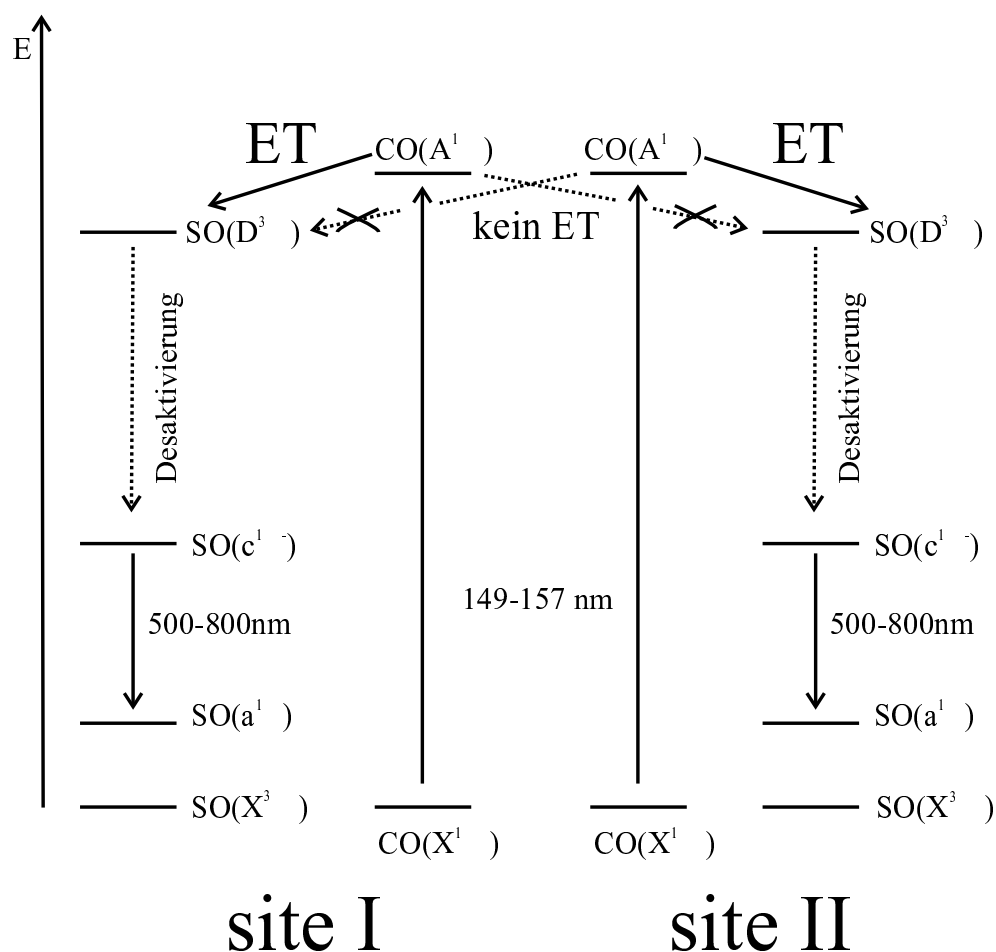


Abbildung 5.52: Site-sensitiver Energietransfer von CO auf SO.

wohl ein SO-Molekül, welches sich sehr nah zu dem emittierenden CO-Molekül befindet, mit etwas größerer Wahrscheinlichkeit das Photon absorbieren wird als ein weiter entferntes, zeigt der radiative Transfer generell weder eine Richtungs- noch eine Abstandsabhängigkeit. Dies bedeutet, daß SO-Moleküle *beider sites* die von CO-Molekülen in einer *beliebigen site* emittierten Photonen absorbieren würden, was in den  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Anregungsspektren zu Doppelmaxima führte.

Der DEXTER-Transfer kann für den Fall ausgeschlossen werden, daß sich die Spezies nicht in einer Kavität aufhalten, da dieser Mechanismus den Überlapp von Donator- und Akzeptororbitalen bedingt. Darüber hinaus würde

der DEXTER-Mechanismus, da sowohl der Donatorübergang  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$  als auch der Akzeptorübergang  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-)$  stark erlaubt ist, neben dem FÖRSTER-Mechanismus nur eine untergeordnete Rolle spielen. Somit bleibt, wenn angenommen wird, daß der Energietransfer in beiden Fällen nach dem gleichen Mechanismus verläuft, nur der FÖRSTER-Transfer als Erklärung der Experimente. Der FÖRSTER-Transfer zeigt eine Abstand-sabhängigkeit und erklärt daher, warum der Energietransfer ausschließlich innerhalb zweier verschiedener CO/SO-Paare, die sich jeweils in räumlicher Nähe zueinander befinden, abläuft. Die im Gegensatz zum radiativen Transfer nur kurze Reichweite, innerhalb der der Energietransfer effizient ist, bedingt, daß die CO-Energie nur auf SO-Moleküle in geringer Entfernung übertragen wird.

Der Energietransfer erfolgt resonant von  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$  auf  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow ^3\Sigma^-)$ . Zum Beispiel befinden sich der 0-1 Übergang von  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$  bei 161,8 nm (der 0-0-Übergang von  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$  ist bei 156,4 nm lokalisiert [15], mit der Schwingungsprogression im  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$ -Zustand von  $2138,45 \text{ cm}^{-1}$  [73] ergeben sich 161,8 nm) und der 0-0-Übergang von  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow ^3\Sigma^-)$  mit 160,8 nm in ausgezeichneter Resonanz. Die Banden des  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Übergangs sind dagegen bei höheren Energien lokalisiert als die SO-Bande (Abbildung 5.46). Dieser Unterschied in der Energie ist der Grund dafür, daß der umgekehrte Prozeß, der Energietransfer von SO auf CO, nicht stattfindet.

### Zusammenfassung

Als Fazit kann gesagt werden, daß CO und SO nach der  $\text{N}_2\text{O}/\text{OCS}$ -Photolyse in einer direkt benachbarten, sowie in einer durch Argonatome getrennten Anordnung gebildet werden. Der Energietransfer nach dem FÖRSTER-Mechanismus findet nur von CO auf SO statt und kann nur *innerhalb eines* CO/SO-Paares beobachtet werden. Am Transfer sind die Übergänge  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$  und  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi \leftarrow ^3\Sigma^-)$  beteiligt.



# Kapitel 6

## Theoretische Untersuchungen

### 6.1 Einleitung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Synchrotron-Experimente an den Molekülen  $\text{CS}_2$ ,  $\text{OCS}$  sowie  $\text{SO}_2$  erlauben einen wesentlich tieferen Einblick in die Bedingungen, unter denen der photochemisch induzierte Energietransfer, der bisher nur im System  $\text{OC}\cdots\text{O}$  bekannt war, ablaufen kann. Bisher ungeklärte Fragestellungen zur Dynamik des photochemisch induzierten Energietransfers und zum Mechanismus des Energietransfers erfordern wesentlich aufwendigere Experimente, z.B. zeitaufgelöste Messungen zur Erfassung dynamischer Prozesse. Ein besseres Verständnis der ablaufenden Prozesse bietet alternativ eine theoretische Betrachtung der Dissoziation mittels quantenmechanischer Rechnungen.

Die Fragen, die mit Hilfe der quantenmechanischen Rechnungen beantwortet werden sollen, sind zum einen, warum der VAN-DER-WAALS-Komplex  $\text{SC}\cdots\text{S}$ , wenn er einmal durch die  $\text{CS}_2$ -Photolyse in der Argonmatrix gebildet wird, *nicht* rekombiniert, obwohl die Fragmente  $\text{CS}(X^1\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$  eine höhere Energie als  $\text{CS}_2(X^1\Sigma_g^+)$  besitzen. Die Tatsache, daß der Komplex in seiner Gesamtheit Triplett-Multiplizität besitzt, das Ursprungsmolekül jedoch Singulett-Multiplizität aufweist, und die Rekombination somit spinverboten ist, genügt nicht als Erklärung.

Die zweite Frage, die einer Klärung bedarf, ist, warum der photochemisch induzierte Energietransfer in ähnlichen Systemen mit sehr unterschiedlicher

Effizienz beobachtet werden kann. So ist die  $O(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission nach der  $CO(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Anregung gut detektierbar, während die  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission nach der entsprechenden  $CS(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Anregung nur schwach zu beobachten ist. Die Untersuchung der Potentialkurven der angeregten Zustände soll darüber Auskunft geben, ob der Energietransfer von CO auf O wirklich effizienter als der von CS auf S abläuft, oder ob andere Umstände die Ursache für die schwache  $S(^1S \rightarrow ^1D)$ -Emission sind. Besonders wird dabei die energetische Lage des an der Dissoziation zum  $O/S(^1S)$ -Zustand beteiligten  $CO_2/CS_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustands näher untersucht.

Bevor die Vorgehensweise bei den quantenmechanischen Rechnungen erläutert wird, sollen noch einige Worte darüber gesagt werden, welche Anforderungen an die Rechnungen gestellt werden, und welche Einschränkungen von Beginn an in Kauf genommen werden müssen. Folgende Kriterien müssen zumindest erfüllt sein, damit die Ergebnisse der Berechnungen zur Interpretation der Experimente herangezogen werden können: die Reihenfolge der niedrigliegenden elektronisch angeregten Zustände der Moleküle  $CS_2$  bzw.  $CO_2$  und der entsprechenden VAN-DER-WAALS-Komplexe müssen richtig wiedergegeben werden. Wie im folgenden Text deutlich wird, hängt dies entscheidend von dem verwendeten Verfahren ab. Weiterhin muß die Barriere, die zwischen den Grundzuständen der VAN-DER-WAALS-Komplexe und den Vorläufermolekülen vorhanden ist, durch die Berechnungen erfaßt werden. Darüber hinaus sollen die experimentell bekannten Übergänge, insbesondere die  $^1S \rightarrow ^1D$ - und  $^1S \rightarrow ^3P$ -Übergänge von Sauerstoff und Schwefel, hinreichend genau wiedergegeben werden.

Folgende Einschränkungen müssen dagegen in Kauf genommen werden: da zur vollständigen Beschreibung der Dissoziation des  $CS_2$ -Moleküls die Berechnung einer großen Anzahl elektronisch angeregter Zustände in vier Zustandssymmetrien ( $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $A_2$ ) in Singulett- und Triplett-Multiplizität bei einer Vielzahl von Punkten notwendig ist (pro Zustandssymmetrie werden eine *state average* RASSCF-Rechnung und neun separate CASPT2-Rechnungen durchgeführt; insgesamt führt dies also zu 80 Rechnungen pro Punkt [ $8 \cdot (1 \cdot \text{RASSCF} + 9 \cdot \text{CASPT2})$ ]), muß der Basissatz derartig gewählt werden, daß die Rechenzeit in vertretbarem Maße bleibt, gleichzeitig aber die experimentellen Eigenschaften des Systems gut wiedergegeben werden.



## 6.2 Potentialkurven von CS<sub>2</sub>

Die Berechnung der elektronisch angeregten Zustände von CS<sub>2</sub> ist kein triviales Problem. Die Methode der Wahl für quantitativ vernünftige Beschreibungen ist die RASSCF-Methode mit einer nachfolgenden Erfassung zusätzlicher Konfigurationen durch das CASPT2-Verfahren. Beide Verfahren sind im modular aufgebauten Programmpaket *Molcas* [19] implementiert und sind im Gegensatz zu den meisten in *Gaussian 98* [161] enthaltenen Methoden keine sogenannten *Black-Box*-Verfahren. Dies bedeutet, daß sowohl die Anfangskriterien (z.B. der RAS-Raum, die Besetzung der Startorbitale), sowie die Zwischenergebnisse der Berechnungen (Orbitale, Mischung von Zuständen) kritisch auf ihr physikalisches Bedeutungspotential hin überprüft werden müssen. Auf der anderen Seite ermöglicht ein solch modularer Aufbau eine große Kontrolle des Anwenders über das zu behandelnde Problem und dessen spezifische Fragestellungen. Im folgenden Abschnitt soll erläutert werden, wie bei der Berechnung der elektronischen Potentialkurven von CS<sub>2</sub> vorgegangen wurde und wie auftretende Probleme gelöst werden konnten.

### Erzeugung der SC $\cdots$ S-Geometrien

Die Dissoziation des CS<sub>2</sub>-Moleküls in die Fragmente CS und S kann in den Punktgruppen C<sub>2v</sub> (winkelabhängiger Fall) und C<sub>∞v</sub> (linearer Fall) berechnet werden. Der lineare Fall stellt dabei einen Spezialfall des winkelabhängigen Falls mit einem konstanten Winkel ( $\angle$ SCS) von  $\phi=180^\circ$  dar. In dieser Arbeit wurden die Rechnungen auf eine lineare Geometrie beschränkt, da davon ausgegangen werden kann, daß nach der Dissoziation von CS<sub>2</sub> (Punktgruppe: D<sub>∞h</sub>) in der Ar-Matrix der Großteil der Fragmente in einer solchen Anordnung vorliegt.

Generell gibt es mindestens zwei sinnvolle Ansätze zur Generierung der Input-Geometrien mit *Gaussian 98*. Zum einen kann die Dissoziation von CS<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) vollständig in Singulett-Multiplizität berechnet werden (RB3LYP-Verfahren). Dabei muß beachtet werden, daß CS<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) bei großen SC $\cdots$ S-Abständen mit einem *angeregten* Zustand des Komplexes [SC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) $\cdots$  S(<sup>1</sup>D)] korreliert, der Grundzustand des Komplexes [SC(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) $\cdots$  S(<sup>3</sup>P)] aber Triplett-Multiplizität aufweist. Dieses Modell entspricht einer Dissozia-

tion des  $\text{CS}_2$ -Moleküls, bei welcher der Gesamtspin während der Reaktion erhalten bleibt und das Dissoziationsprodukt anschließend in den Triplett-Grundzustand relaxiert.

Wie aus Abbildung 6.1 (unten) deutlich wird, verkürzt sich der Kohlenstoff-Schwefel-Abstand im CS-Molekül in der RB3LYP-Rechnung zunächst sehr stark, wenn der Abstand des zweiten Schwefelatoms zu diesem Molekül von 120 pm auf 200 pm erhöht wird. Dieses Verhalten beschreibt die Ausbildung der Dreifachbindung im CS-Molekül. Der Gleichgewichtsabstand von  $\text{CS}_2$  beträgt im RB3LYP/ccpVDZ-Verfahren ca. 154 pm. Ab einem Abstand von  $R_{CS}(\text{fix}) \approx 255$  pm verlängert sich der Bindungsabstand  $R_{CS}(\text{var})$  im CS-Molekül im Singulett-Zustand und erreicht ca. 155 pm bei  $R_{CS}(\text{fix}) = 450$  pm, da Dissoziationen durch ein *restricted* Verfahren bekanntermaßen nicht korrekt beschrieben werden. Dieser leichte Anstieg hat keinen Einfluß auf die Ergebnisse der RASSCF- und CASPT2-Rechnungen, da bei großen  $\text{SC} \cdots \text{S}$  Abständen die mit diesen Verfahren berechneten Energien der angeregten Zustände in erster Linie von dem Abstand des Schwefelatoms zum CS-Molekül abhängen.

Im UB3LYP-Verfahren (Abbildung 6.1 (oben)) wird während der Dissoziation die Multiplizität nicht konstant gehalten, sondern es wird ihr erlaubt, während der Optimierung beliebige Werte anzunehmen. Dieses Modell beschreibt eine Dissoziation, wobei noch während der Reaktion ein *intersystem crossing* stattfindet und sich die Multiplizität des Moleküls von Singulett zu Triplett ändert. Bei diesem Verfahren wird der Grundzustand des Komplexes bei großen  $\text{SC} \cdots \text{S}$ -Abständen richtig erfaßt, allerdings nimmt bei der Berechnung der Geometrien die Multiplizität bei denjenigen Abständen, die in der Nähe des Kreuzungspunktes der Singulett-Triplett-Kurve liegen, nichtganzzahlige und somit unphysikalische Werte an. In der UB3LYP-Rechnung tritt daher bei 275 pm ein Sprung auf, der daher stammt, daß die Optimierungsprozedur nicht mehr auf den Singulett-Grundzustand von  $\text{CS}_2$ , sondern auf den Triplett-Grundzustand des VAN-DER-WAALS-Komplexes optimiert. Da diese Unstetigkeit in der Kurve nicht vermieden werden konnte, wurden die mit dem RB3LYP-Verfahren gewonnenen Abstände als Input-Geometrien verwendet.

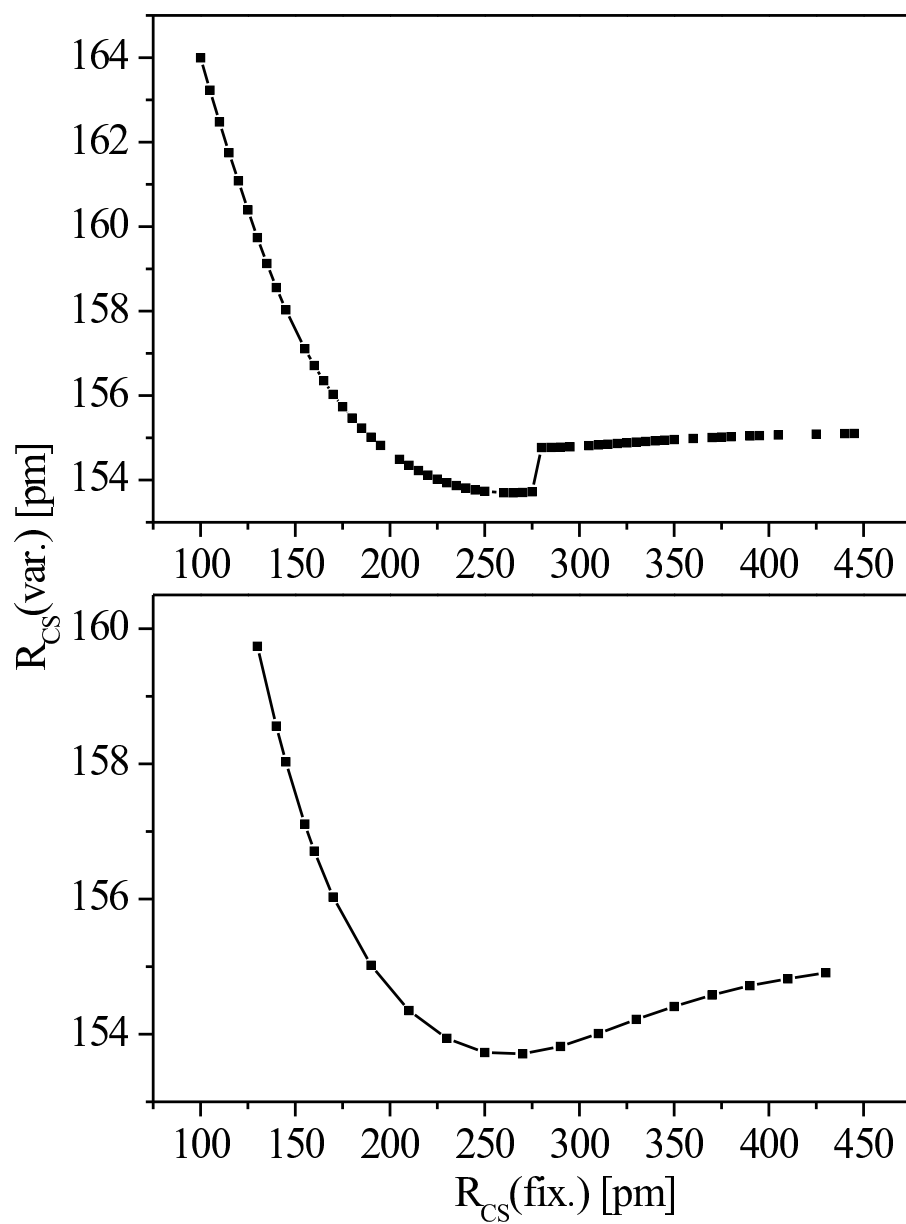


Abbildung 6.1: Optimierte CS-Abstände ( $R_{CS}(\text{var.})$ ) in Abhängigkeit des SC $\cdots$ S-Abstands ( $R_{CS}(\text{fix.})$ ) in Singulett-Multiplizität. Oben: UB3LYP/ccpVDZ-Rechnung. Unten: RB3LYP/ccpVDZ-Rechnung.

### Berechnung der Integrale und der SCF-Energien

Die mit *Gaussian 98* berechneten Koordinaten für das Kohlenstoffatom und die beiden Schwefelatome dienten als *Molcas*-Input zur Berechnung der Ein- und Zweizentrenintegrale in allen irreduziblen Darstellungen in Singulett- und Triplett-Multiplizität. Diese Integrale wurden im folgenden sowohl für die SCF-, als auch die RASSCF- und CASPT2-Routine benötigt. Es wurden der C.ano-s.Pierloot.10s6p3d.3s2p1d-Basissatz [162] für das C-Atom und der S.ano-s.Pierloot.13s10p4d.4s3p2d-Basissatz für das S-Atom verwendet. Die Buchstabenfolge nach dem letzten Punkt gibt dabei die Kontraktion der primitiven Funktionen an. Mit den Integralen wurden mit dem in *Molcas* implementierten SCF-Verfahren zunächst die SCF-Orbitale und die SCF-Energie des CS<sub>2</sub>-Moleküls für die entsprechenden Geometrien und irreduziblen Darstellungen berechnet. Dabei muß allerdings folgende Erläuterung vorangestellt werden. Das Programmpaket *Molcas* ist in erster Linie zur Berechnung der Spektren mittelgroßer organischer Molekülsysteme entwickelt worden. Dies hat bei der Berechnung kleiner linearer zwei- bzw. dreiatomiger Moleküle wie CS<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, wie sie in dieser Arbeit behandelt wurden, die Einschränkung zur Folge, daß die höchste Punktgruppe, die in *Molcas* ohne zusätzliche manuelle Einflußnahme auf die Orbitale behandelt werden kann, C<sub>2v</sub> bzw. D<sub>2h</sub> ist. Punktgruppen höherer Symmetrie, zu denen die in dieser Arbeit untersuchten linearen Moleküle gehören, können daher nicht unmittelbar behandelt werden, sondern müssen in niedrigeren Punktgruppen berechnet werden. Das CS<sub>2</sub>-Molekül, welches im linearen Fall außer in der Gleichgewichtsgeometrie C<sub>∞v</sub>-Symmetrie besitzt, muß daher in der entsprechend niedrigeren C<sub>2v</sub>-Symmetrie behandelt werden. Die Korrelation der Zustände in D<sub>∞h</sub>-Symmetrie (für die Gleichgewichtsgeometrie von CS<sub>2</sub>) mit denjenigen in D<sub>2h</sub>-Symmetrie, sowie der Zustände in C<sub>∞v</sub>-Symmetrie (alle anderen linearen Geometrien) mit denjenigen in C<sub>2v</sub>-Symmetrie ist in den Tabellen 6.1 und 6.2 angegeben.

### SDCI-Rechnungen

Obwohl die Wahl des aktiven Raumes zunächst intuitiv erfolgt, d.h. die Orbitale werden primär energieselektiert in den RAS-Raum aufgenommen und

Zustandssymmetrie D <sub>∞h</sub>	Zustandssymmetrie D <sub>2h</sub>
$\Sigma_g^+$	A <sub>g</sub>
$\Sigma_u^+$	B <sub>1u</sub>
$\Sigma_g^-$	B <sub>1g</sub>
$\Sigma_u^-$	A <sub>u</sub>
$\Pi_g$	B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub>
$\Pi_u$	B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub>
$\Delta_g$	A <sub>g</sub> +B <sub>1g</sub>
$\Delta_u$	A <sub>u</sub> +B <sub>1u</sub>
$\Phi_g$	B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub>
$\Phi_u$	B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub>
$\Gamma_g$	A <sub>g</sub> +B <sub>1g</sub>
$\Gamma_u$	A <sub>u</sub> +B <sub>1u</sub>

Tabelle 6.1: Die Korrelation von Zuständen in der D<sub>∞h</sub>-Gruppe mit denjenigen in der D<sub>2h</sub>-Punktgruppe. [19]

Zustandssymmetrie C <sub>∞v</sub>	Zustandssymmetrie C <sub>2v</sub>
$\Sigma^+$	A <sub>1</sub>
$\Sigma^-$	A <sub>2</sub>
$\Pi$	B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>
$\Delta$	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub>
$\Phi$	B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>
$\Gamma$	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub>

Tabelle 6.2: Die Korrelation von Zuständen in der C<sub>∞v</sub>-Gruppe mit denjenigen in der C<sub>2v</sub>-Punktgruppe [19].

werden zusätzlich dermaßen gewählt, daß experimentell bekannte Übergänge mit Sicherheit erfaßt werden, bietet diese Vorgehensweise keine absolute Sicherheit dafür, daß nicht wichtige Orbitale und somit Konfigurationen übersehen werden. Aus diesem Grund wurden SDCI-Rechnungen an CS<sub>2</sub> durchgeführt, wobei der aktive Raum sehr viel größer als bei RASSCF-

Rechnungen gewählt werden kann. SDCI-Rechnungen sind im Gegensatz zu RASSCF-Rechnungen bezüglich der Rechenzeit günstiger, da nur maximal zweifach angeregte Konfigurationen statt einer willkürlichen Besetzung aller Orbitale erlaubt sind. Da die SDCI-Rechnungen ausschließlich als Testrechnungen zur Bestimmung des aktiven Raumes für die anschließenden RASSCF-Rechnungen gedacht war, wurde aus Performancegründen auf eine Optimierung der Orbitale während der SDCI-Prozedur verzichtet. Die Anregungen im aktiven Raum fanden also innerhalb des Raumes der zuvor in der SCF-Prozedur gefundenen SCF-Orbitale statt. Die Ergebnisse der SDCI-Rechnungen sind insofern interessant, als sich herausstellte, daß die Rechnungen zur Beschreibung der Dissoziation des  $\text{CS}_2$ -Moleküls nicht geeignet sind. Die Reihenfolge der unteren Zustände des VAN-DER-WAALS-Komplexes  $\text{SC} \cdots \text{S}$  wurde nicht wie experimentell bekannt wiedergegeben. Dies ist nicht etwa eine Folge der Tatsache, daß die Orbitale nicht optimiert wurden, da eine entsprechend durchgeführte RASSCF-Rechnung die Reihenfolge der Zustände korrekt, d.h. wie im Experiment beobachtet, vorhersagte.

### RASSCF und CASPT2-Rechnungen

Mit Hilfe der SDCI-Rechnung wurde der aktive Raum für die RASSCF-Rechnungen dermaßen gewählt, daß er alle wichtigen Orbitale und damit Anregungen enthielt. Diejenigen Orbitale, die zu Konfigurationen führten, die in der SDCI-Rechnung nicht oder nur unwesentlich zur Beschreibung der Wellenfunktion beitrugen, wurden nicht in den aktiven Raum der RASSCF-Rechnungen aufgenommen. Der aktive Raum muß für die Beschreibung der  $\text{CS}_2$ -Dissoziation über einen großen Abstandsbereich geeignet sein, so daß er sowohl für das  $\text{CS}_2$ -Molekül im Gleichgewicht ( $D_{\infty h}$ -Symmetrie) als auch bei den beiden Extrema, d.h. bei kleinen ( $r_{\text{CS}} < 150$  pm) und sehr großen Bindungsabständen ( $r_{\text{CS}} > 300$  pm) eine gute Beschreibung der elektronisch angeregten Zustände gewährleistet.

Wie Abbildung 6.2 zeigt, bestand der aktive Raum aus zwei besetzten und drei unbesetzten  $\sigma^+$ -Orbitalen (in  $C_{2v}$ :  $a_1$ ), sowie vier besetzten und zwei unbesetzten  $\pi$ -Orbitalen (in  $C_{2v}$ :  $b_1$  und  $b_2$ ).  $\sigma^-$ -Orbitale (in  $C_{2v}$ :  $a_2$ ) wurden nicht in den aktiven Raum aufgenommen.

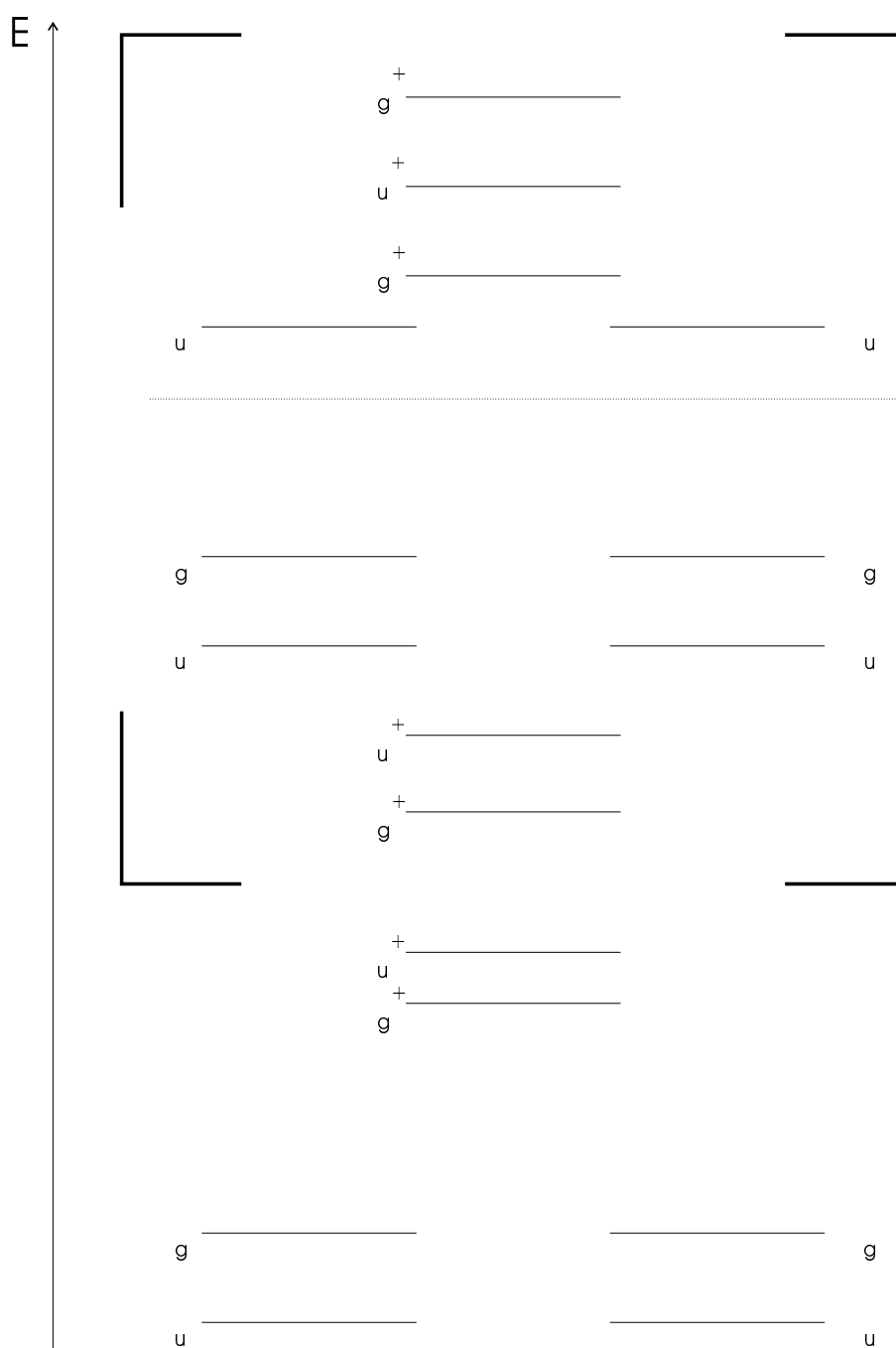


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des aktiven Raums für die RASSCF-Rechnungen von CS<sub>2</sub> (in eckigen Klammern angegeben). Die Orbitalreihenfolge folgt einer B3LYP/6-31G\*\*-Rechnung mit *Gaussian 98*. Oberhalb der gestrichelten Linie befinden sich die virtuellen Orbitale, unterhalb die besetzten Orbitale. Die Symmetriebezeichnungen der Orbitale sind für D<sub>∞h</sub> angegeben und erniedrigen sich für C<sub>∞v</sub> und C<sub>2v</sub> entsprechend.

RAS 2					
irr. Darst.	besetzt	virtuell	Summe	inaktiv	ges. besetzt
a <sub>1</sub>	2	3	5	9	11
b <sub>1</sub>	2	1	3	2	4
b <sub>2</sub>	2	1	3	2	4
a <sub>2</sub>	0	0	0	0	0

Tabelle 6.3: Der aktive Raum für die RASSCF-Rechnungen von CS<sub>2</sub>. Die Zahlen bezeichnen Orbitale, nicht Elektronen.

Während diejenigen SCF-Orbitale, die aus einer geschlossenschaligen Konfiguration berechnet wurden, nach ihrer Symmetriesierung gute Startorbitale für die nachfolgenden RASSCF-Rechnungen der Zustände mit A<sub>1</sub>- und A<sub>2</sub>-Symmetrie waren, ergaben sich für die Zustände mit B<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-Symmetrie gravierende Konvergenzprobleme. Diese äußerten sich darin, daß während zweier aufeinanderfolgender RASSCF-Zyklen eine Alternanz der Energiewerte auftrat, die eine Konvergenz unmöglich machte. Dieses Problem konnte durch bessere Verteilung der Elektronen *vor* dem SCF-Zyklus für die Zustände mit B<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-Symmetrie behoben werden. In den Molekülorbitalen dieser irreduziblen Darstellungen wurden jeweils 0,5 Elektronen aus den zwei obersten besetzten  $\pi$ -Orbitalen (in C<sub>2v</sub>: b<sub>1</sub> und b<sub>2</sub>) entfernt und den virtuellen  $\pi$ -Orbitale zugefügt.

irr. Darst.	Orbitalnummer										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a <sub>1</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
b <sub>1</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-
b <sub>2</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-
a <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 6.4: Besetzung der Orbitale zur Berechnung der SCF-Orbitale für die Zustände mit A<sub>1</sub>- und A<sub>2</sub>-Symmetrie.

Wie aus Tabelle 6.4 ersichtlich ist, wurden die 38 Elektronen des CS<sub>2</sub>-



Moleküls (6 Elektronen für das Kohlenstoffatom + 2·16 Elektronen für die beiden Schwefelatome) für die SCF-Berechnung der Zustände mit A<sub>1</sub>- und A<sub>2</sub>-Symmetrie auf 19 Orbitale verteilt. Zur Erzeugung der SCF-Startorbitale für die Zustände mit B<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-Symmetrie wurde dagegen eine *open-shell*-Konfiguration vorgegeben. Die 38 Elektronen wurden dabei auf insgesamt 21 Orbitale verteilt (Tabelle 6.5). Die Notwendigkeit für diese Elektronenverteilung im Fall der Zustände mit B<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-Symmetrie besteht darin, daß die SCF-Routine im *Molcas* dazu tendiert, symmetriebrochene Lösungen und damit ungeeignete Input-Orbitale für die anschließende RASSCF-Prozedur zu erzeugen, wenn als Startorbitale die *closed-shell*-Variante gewählt wird.

Orbitalnummer											
irr. Darst.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a <sub>1</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
b <sub>1</sub>	2,0	2,0	2,0	1,5	0,5	-	-	-	-	-	-
b <sub>2</sub>	2,0	2,0	2,0	1,5	0,5	-	-	-	-	-	-
a <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 6.5: Besetzung der Orbitale zur Berechnung der SCF-Orbitale für die Zustände mit B<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-Symmetrie.

Die Berechnung der elektronisch angeregten Zustände des CS<sub>2</sub>-Moleküls in C<sub>2v</sub>- statt in C<sub>∞v</sub>-Symmetrie hat zur Folge, daß die zwei entarteten Komponenten des Δ-Zustands sowohl in A<sub>1</sub>, als auch in A<sub>2</sub> gefunden werden (Tabelle 6.2). Ebenso bedeutet die Berechnung in C<sub>2v</sub>-Symmetrie, daß eine Mischung der in a<sub>1</sub> gefundenen σ<sup>+</sup>-Orbitale mit den δ-Orbitalen (in C<sub>2v</sub>: a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) in der irreduziblen Darstellung a<sub>1</sub> ohne weiteres möglich ist. Eine solches Mischen ist jedoch nur in der C<sub>2v</sub>-Symmetrie korrekt, in der C<sub>∞v</sub>-Symmetrie darf dieser Fall, der zu einer energetisch niedrigeren Lösung führt, nicht vorkommen. Bevor die SCF-Orbitale also für folgende RASSCF-Berechnungen verwendet werden können, muß gewährleistet sein, daß die SCF-Orbitale *reine* σ- und δ-Orbitale sind und es in den folgenden RASSCF-Rechnungen auch bleiben. Dies wurde dadurch sichergestellt, daß vor einer weiteren Ver-

wendung dieser Orbitale die Koeffizienten derjenigen Basisfunktionen, welche eine in der  $C_{\infty v}$ -Symmetrie nicht erlaubte Mischung verursachten, über eine in *Molcas* implementierte Funktion gelöscht wurden und somit symmetriereinere  $\sigma$ - und  $\delta$ -Orbitale erzeugt wurden. Eine solche Veränderung der Orbitale ist gerechtfertigt, da es für die nachfolgende RASSCF-Rechnung nicht primär darauf ankommt, welche Gestalt die Inputorbitale haben (da die Koeffizienten im Verlauf der RASSCF-Zyklen noch verändert werden), sondern daß die Orbitale symmetrierein sind.

Da die Orbitale im Verlauf der RASSCF-Zyklen rotieren und somit vertauscht werden können, muß zur korrekten Beschreibung des Moleküls in der  $C_{\infty v}$ -Symmetrie sichergestellt werden, daß eine Rotation der  $\sigma$ - und  $\delta$ -Orbitale untereinander ausbleibt. Die Reihenfolge der SCF-Orbitale muß daher vor der RASSCF-Prozedur bekannt sein, und die  $\sigma$ -Orbitale müssen von den  $\delta$ -Orbitalen unterschieden werden, damit ein Austausch der Orbitale unterschiedlicher Symmetrie nicht stattfindet. Dies wird ebenfalls mit einer im Programm implementierten Funktion gewährleistet. Zusätzlich muß beachtet werden, daß die irreduziblen Darstellungen  $b_1$  und  $b_2$ , welche die  $\pi$ -Orbitale enthalten, gleich behandelt werden; d. h. daß sie dieselbe Energie und Besetzungszahl aufweisen. Ansonsten werden symmetriebrochene Lösungen erhalten, die energetisch zu niedrig liegen und nur der Punktgruppe  $C_{2v}$ , nicht aber der Punktgruppe  $C_{\infty v}$  angehören.

Nachdem die SCF-Orbitale für die Zustände mit  $A_1$ -,  $B_1$ -,  $B_2$ - und  $A_2$ -Symmetrie jeweils für die Singulett- und die Triplett-Multiplizität nach obiger Prozedur erzeugt wurden, wurde mit diesen Orbitalen jeweils eine RASSCF-Rechnung für jede Zustandssymmetrie und Multiplizität bei einem SC · · S-Abstand von 120 pm durchgeführt. Dabei wurde ein neuer Satz RASSCF-Orbitale erzeugt. Zunächst wurden alle RASSCF-Rechnungen ohne *levelshift* durchgeführt. Nur für den Fall, daß eine RASSCF-Rechnung nicht konvergierte, wurde sie, wiederum von der ursprünglichen SCF-Rechnung ausgehend, mit einem *levelshift* von 0,1 erneut aufgesetzt. Nach der RASSCF-Rechnung müssen erneut die  $\sigma$ -Orbitale von den  $\delta$ -Orbitalen unterschieden werden, um Rotationen der Orbitale untereinander in den Folgeberechnungen zu unterbinden (Tabelle 6.6). Diese bei 120 pm erzeugten RASSCF-Orbitale wurden anschließend zur Berechnung der elektronischen

Zustände bei Abständen von 130 pm bis 310 pm als Startorbitale verwendet.

Zustandssym.	Orbitale				
<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	17	18	24	25	26
<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	16	18	23	24	25
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	17	18	23	24	26
<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	17	18	24	25	26
<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	17	18	24	25	26
<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	17	18	23	24	25
<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	17	18	23	24	25
<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	17	18	24	25	26

Tabelle 6.6: Orbitalnummern der  $\delta$ -Orbitale nach der RASSCF-Rechnung bei 120 pm.

Ab einem SC $\cdots$ S-Abstand von 310 pm zeigte sich, daß die bei 120 pm erzeugten Orbitale für diese großen Abstände zu schlecht waren, da die RASSCF-Energie sehr stark von den bei kleineren Abständen berechneten Energiewerten abwich und Sprünge auftraten. Daher wurden für die RASSCF-Rechnungen für  $r > 310$  pm neu berechnete Orbitale der Rechnung bei  $r = 310$  pm eingesetzt. Die geänderten Orbitalnummern der  $\delta$ -Orbitale sind in Tabelle 6.7 aufgeführt.

Für jede *root* der RASSCF-Rechnung wurde nachfolgend eine separate CASPT2-Rechnung durchgeführt. Dies bedeutet, daß sich der Optimierung einer einzigen RASSCF-Rechnung auf neun *roots* neun CASPT2-Rechnungen anschlossen. Folglich war dieser Teil der Rechnungen der zeitaufwendigste. Bei der Analyse der Rechnungen mußte vor allem darauf geachtet werden, daß die RASSCF-Funktionen gute Referenzen der CASPT2-Funktionen waren und daß sogenannte *intruderstates* nicht auftraten.

## Ergebnisse

Die RASSCF-Potentialkurven ausgewählter Zustände für die CS<sub>2</sub>-Dissoziation sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Der Grundzustand von CS<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+$

Zustandssym.	Orbitale				
$^1A_1$	17	19	24	26	27
$^1B_1$	17	19	24	26	27
$^1B_2$	17	18	24	26	27
$^1A_2$	18	19	23	26	27
$^3A_1$	17	19	24	26	27
$^3B_1$	17	19	24	26	27
$^3B_2$	17	19	24	26	27
$^3A_2$	18	19	23	26	27

Tabelle 6.7: Orbitalnummern der  $\delta$ -Orbitale nach der RASSCF-Rechnung bei 310 pm.

bzw.  $1^1\Sigma_g^+$ ) besitzt ein Minimum bei 156,5 pm. Der  $1^1\Sigma_g^+$ -Zustand korreliert zusammen mit den Zuständen  $1^1\Pi_g$  und  $1^1\Delta_u$  mit  $SC(^1\Sigma^+) \cdots S(^1D)$ . Energetisch unterhalb von  $SC(^1\Sigma^+) \cdots S(^1D)$  befindet sich der Grundzustand des VAN-DER-WAALS-Komplexes  $SC(^1\Sigma^+) \cdots S(^3P)$  mit dem die  $CS_2$ -Zustände  $1^3\Pi$  und  $1^3\Sigma^-$  korrelieren. Die Potentialkurven des  $1^3\Pi$  und des  $1^1\Sigma_g^+$ -Zustands zeigen deutlich, warum der  $SC(^1\Sigma^+) \cdots S(^3P)$ -Komplex nicht zu  $CS_2(1^1\Sigma_g^+)$  zurückreagieren kann: im Bereich von 200 pm bis 300 pm befindet sich eine Barriere (RASSCF: 0,49 eV), die durch den repulsiven Charakter des  $1^3\Pi$ -Zustands hervorgerufen wird. Der Wert der Barriere ist zu groß, als daß sie durch die in Matrix vorhandene Energie des Komplexes überwunden werden könnte.

Oberhalb von  $SC(^1\Sigma^+) \cdots S(^1D)$  ist der  $SC(^1\Sigma^+) \cdots S(^1S)$ -Zustand lokalisiert. Dieser Zustand korreliert mit  $CS_2(2^1\Sigma_u^+)$  und ist, wie schon bei den experimentellen Ergebnissen ausgeführt, an der  $CO_2/CS_2$ -Dissoziation nach der elektronischen Anregung beteiligt. Es wurde an dieser Stelle festgestellt, daß der  $CS_2(2^1\Sigma_u^+)$ -Zustand unterhalb von  $SC(^1\Sigma^+) \cdots S(^1S)$  lokalisiert ist, was den Nachweis des photochemisch induzierten Energietransfers über die  $^1S \rightarrow ^1D$ -Emission in einer relaxierten *site* unmöglich macht. Die RASSCF-Rechnungen zeigen darüber hinaus, daß der  $2^1\Sigma_u^+$ -Zustand ein ausgeprägtes Minimum (0,59 eV) bei 220 pm besitzt. Damit wird verständlich, warum  $CS_2$ ,

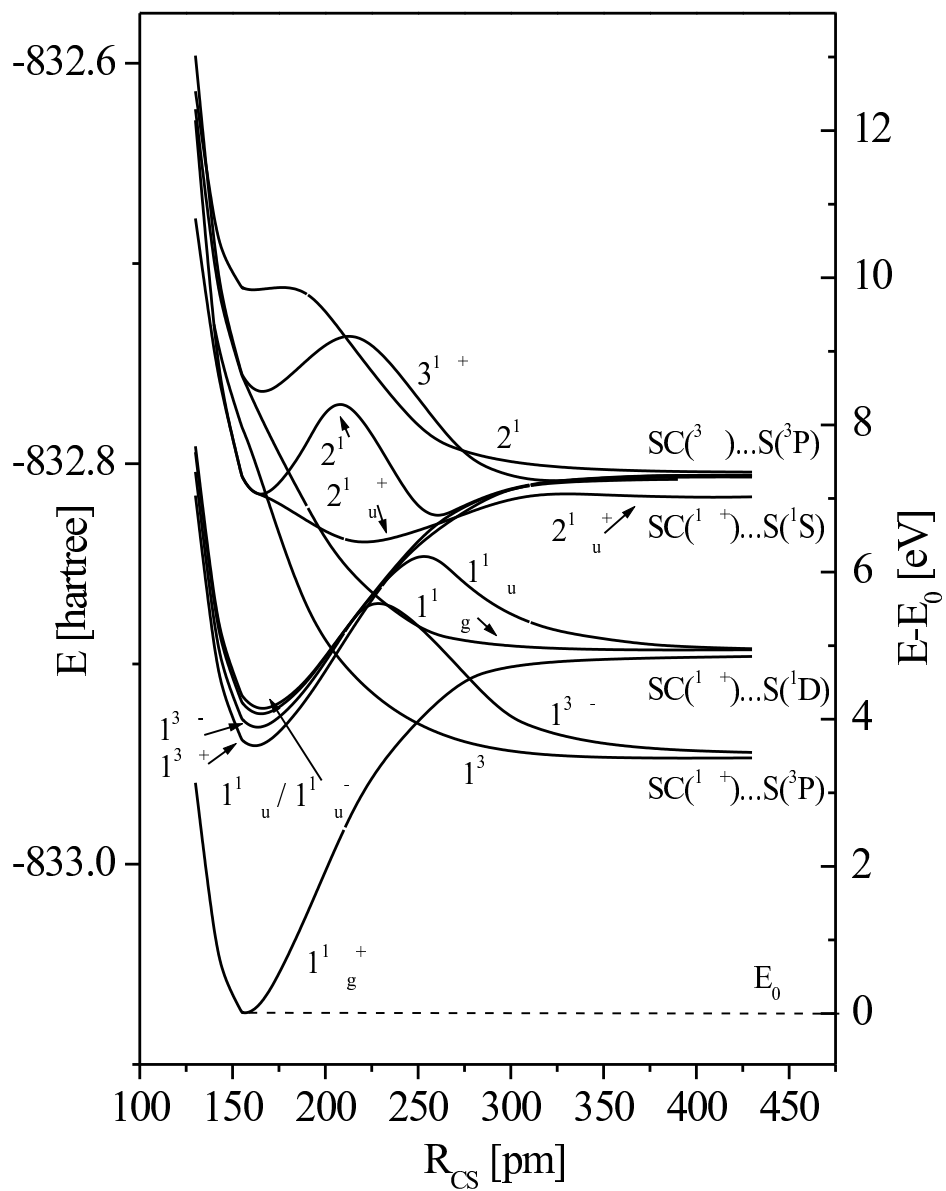


Abbildung 6.3: RASSCF-Potentialkurven der CS<sub>2</sub>-Dissoziation. Mit „g“ und „u“ bezeichnete Zustände sind experimentell bekannt und wurden Lit. [35] entnommen.

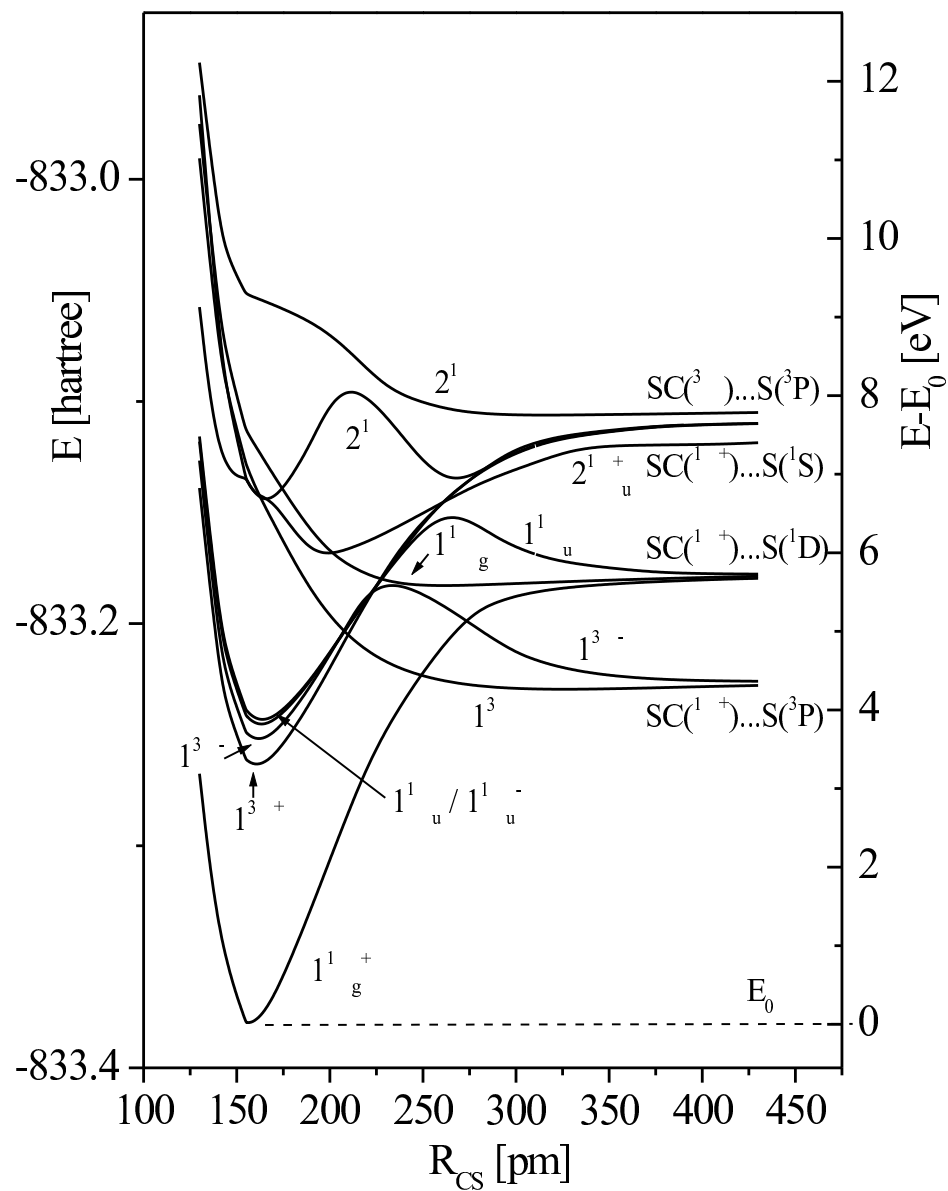


Abbildung 6.4: CASPT2-Potentialkurven der  $\text{CS}_2$ -Dissoziation. Mit „g“ und „u“ bezeichnete Zustände sind experimentell bekannt und wurden Lit. [35] entnommen.

Photodissoziation	RASSCF	CASPT2	Schwellenwert [34]
CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) + S( <sup>3</sup> P)	3,57	4,19	4,46
CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) + S( <sup>1</sup> D)	4,87	5,49	5,60
CS(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) + S( <sup>1</sup> S)	7,01	7,11	7,21
CS(a <sup>3</sup> Π) + ( <sup>3</sup> P)	7,29	7,50	7,85

Tabelle 6.8: Berechnete Energien (in eV) der CS<sub>2</sub>-Photodissoziationsreaktionen bei  $r \rightarrow \infty$  im Vergleich mit den thermodynamischen Schwellenwerten.

sobald es sich im  $2^1\Sigma_u^+$ -Zustand befindet, *nicht* zu CS(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) ··· S(<sup>1</sup>S) mit sich anschließender S(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D)-Emission reagiert, sondern über Triplettkanäle deaktiviert wird. Oberhalb von SC(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) ··· S(<sup>1</sup>S) ist der SC(<sup>3</sup>Π) ··· S(<sup>3</sup>P)-Zustand lokalisiert, der mit den Zuständen  $2^1\Delta$ ,  $2^1\Pi$  und  $3^1\Sigma^+$  von CS<sub>2</sub> korreliert. Der  $2^1\Delta$ -Zustand zeigt bei 250 pm eine stark vermiedene Kreuzung mit dem  $1^1\Delta_u$ -Zustand. Die Energie E(<sup>1</sup>S → <sup>3</sup>P) wird nach den RASSCF-Rechnungen zu 3,48 eV (356 nm) [exp: 2,70 eV (460 nm)] bestimmt, E(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D) beträgt 2,21 eV (571 nm) [exp: 1,58 eV (785 nm)]. Beide Werte werden durch die RASSCF-Rechnungen überschätzt.

Die mit dem CASPT2-Verfahren berechneten Kurven (Abbildung 6.4) sind ähnlich zu denen der RASSCF-Rechnungen. Die berechneten Energielücken zwischen den Zuständen verbessern sich aber deutlich in Richtung der experimentell bestimmten Übergangsenergien. So beträgt E(<sup>1</sup>S → <sup>3</sup>P) 2,92 eV (424 nm) und E(<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D) 1,61 eV (770 nm). Beide Werte stimmen hervorragend mit den experimentellen Werten überein. Gleichzeitig verringert sich die Barriere zu 0,13 eV (1022 cm<sup>-1</sup>) und das Potentialminimum des  $2^1\Sigma_u^+$ -Zustands (1,35 eV) bei einem Abstand von 200 pm ist ausgeprägter als in den RASSCF-Rechnungen. Die berechneten Dissoziationsenergien für CS<sub>2</sub> stimmen beim CASPT2-Verfahren sehr gut mit den in der Literatur bekannten Daten überein (Tabelle 6.8).

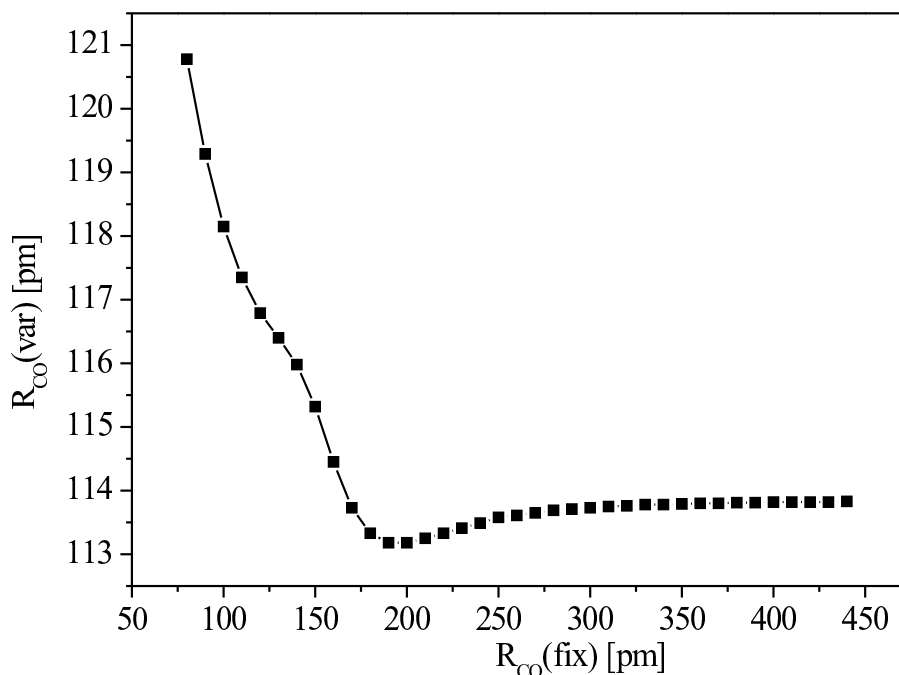


Abbildung 6.5: Optimierte CO-Abstände ( $R_{CO}(var)$ ) in Abhängigkeit vom OC...O-Abstand ( $R_{CO}(fix)$ ) in Singulett-Multiplizität. UMP2/ccpVTZ-Rechnung.

### 6.3 Potentialkurven von $CO_2$

#### Erzeugung der OC...O-Geometrien

Die Vorgehensweise bei der theoretischen Behandlung der Dissoziation des  $CO_2$  erfolgte wie im Fall von  $CS_2$ , weshalb an dieser Stelle die Rechenprozedur verkürzt wiedergegeben werden soll. Die Erzeugung der Geometrien der OC...O Dissoziation erfolgte mit Gaussian 98 (UMP2-Verfahren/ccpVTZ-Basis). In Abbildung 6.5 sind die Änderungen des Abstands des Kohlenstoffatoms vom Sauerstoffatom in Abhängigkeit des OC...O-Abstands gezeigt. Der Wendepunkt gibt den Gleichgewichtsabstand im  $CO_2$ -Molekül wieder (ca. 118 pm). Das Minimum des variablen Abstands befindet sich bei ca. 200 pm, anschließend vergrößert er sich wie im Fall von  $CS_2$  unwesentlich.



### Berechnung der Integrale und der SCF-Energien

Die Geometrien der Singulettzustände dienten als Input für die *Molcas*-Rechnungen, wobei das CO<sub>2</sub>-Molekül aus den gleichen wie beim CS<sub>2</sub>-Molekül genannten Gründen in der Punktgruppe C<sub>2v</sub> statt C<sub>∞v</sub> gerechnet werden muß. Als Basissatz für die Berechnung der Integrale diente sowohl für das Kohlenstoff, als auch das Sauerstoffatom die ano-s-Basis von PIERLOOT 10s6p3d.3s2p1d. Der aktive Raum wurde wie im Falle von CS<sub>2</sub> (Abbildung 6.2) gewählt.

RAS 2					
irr. Darst.	besetzt	virtuell	Summe	inaktiv	ges. besetzt
a <sub>1</sub>	2	3	5	5	7
b <sub>1</sub>	2	1	3	0	2
b <sub>2</sub>	2	1	3	0	2
a <sub>2</sub>	0	0	0	0	0

Tabelle 6.9: Der aktive Raum für die RASSCF-Rechnungen von CO<sub>2</sub>. Die Zahlen bezeichnen Orbitale, nicht Elektronen.

### RASSCF und CASPT2-Rechnungen

Die Geometrie des fixierten OC···O-Abstands von 110 pm wurde zur Erzeugung derjenigen RASSCF-Orbitale verwendet, welche im folgenden als Startorbitale der Berechnungen bei allen weiteren Geometrien dienten. Zur Erzeugung dieser RASSCF-Startorbitale mußte, wie im Fall von CS<sub>2</sub>, in der SCF-Prozedur eine unterschiedliche Besetzung der Molekülorbitale abhängig von der Symmetrie der zu berechnenden Zustände garantiert sein, damit es im nachfolgenden RASSCF-Zyklus zu keiner Alternanz der Energie während der Optimierungsschritte kam. Die Tabellen 6.10 und 6.11 zeigen, wie die SCF-Orbitale mit den 22 Elektronen von CO<sub>2</sub> besetzt wurden. Darüber hinaus mußte in den Zuständen mit B<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-Symmetrie eine Gleichbehandlung der Orbitale in den irreduziblen Darstellungen b<sub>1</sub> und b<sub>2</sub> erfolgen.

Die Startorbitale wurden in einer *state average*-Rechnung über neun Zustände gemittelt erzeugt. Die RASSCF-Prozedur konnte bei einigen Rech-

irr. Darst.	Orbitalnummer						
	1	2	3	4	5	6	7
a <sub>1</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
b <sub>1</sub>	2,0	2,0	-	-	-	-	-
b <sub>2</sub>	2,0	2,0	-	-	-	-	-
a <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 6.10: Besetzung der Orbitale zur Berechnung der SCF-Orbitale für die Zustände mit A<sub>1</sub>- und A<sub>2</sub>-Symmetrie.

irr. Darst.	Orbitalnummer						
	1	2	3	4	5	6	7
a <sub>1</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
b <sub>1</sub>	2,0	1,5	0,5	-	-	-	-
b <sub>2</sub>	2,0	1,5	0,5	-	-	-	-
a <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 6.11: Besetzung der Orbitale zur Berechnung der SCF-Orbitale für die Zustände mit B<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-Symmetrie.

nungen der Zustände mit B<sub>2</sub>- und A<sub>2</sub>-Symmetrie erst ab einem *levelshift* von 0,25 zur Konvergenz gebracht werden.

Bevor die Molekülorbitale der Geometrie bei 110 pm als Startorbitale verwendet werden können, muß gewährleistet sein, daß, wie im Fall des CS<sub>2</sub>-Moleküls, die  $\sigma$ - von den  $\delta$ -Orbitalen, die in der C<sub>2v</sub>-Symmetrie beide der irreduziblen Darstellung a<sub>1</sub> angehören, unkontaminiert sind und in den Folgeberechnungen keine Mischung aufgrund von Orbitalrotation eingehen. Dies wird mit Hilfe des sogenannten Supersymmetrie-Vektors erreicht, der in Tabelle 6.12 dargestellt ist.

Ab 240 pm wurden die Input-Orbitale bei 110 pm zu schlecht, was sich darin äußerte, daß die berechneten Energien ab diesem Abstand vom erwarteten Wert abwichen und signifikante Energiesprünge auftraten. Daher wurden die bei 240 pm erzeugten RASSCF-Orbitale als Input-Orbitale für die folgenden Rechnungen mit OC...O-Abständen > 240 pm benutzt. Die

Zustandssym.	Orbitale		
<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	14	17	18
<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	13	17	18
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	13	17	18
<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	14	17	18
<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	14	17	18
<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	13	17	18
<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	13	17	18
<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	14	17	18

Tabelle 6.12: Orbitalnummern der  $\delta$ -Orbitale nach der RASSCF-Rechnung bei 110 pm.

$\delta$ -Orbitale wiesen in jeglicher Symmetrie die gleiche Reihenfolge auf (Tabelle 6.13).

Zustandssym.	Orbitale		
alle	14	17	18

Tabelle 6.13: Orbitalnummern der  $\delta$ -Orbitale nach der RASSCF-Rechnung bei 240 pm.

## Ergebnisse

In Abbildung 6.6 und 6.7 sind die Potentialkurven der energetisch niedrigliegenden Zustände von CO<sub>2</sub> gezeigt. Wie erwartet korreliert der Grundzustand von CO<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma^+$  bzw.  $1^1\Sigma^+$ ), dessen Gleichgewichtsabstand bei 117,2 pm liegt, mit dem angeregten Zustand OC( $^1\Sigma^+$ )  $\cdots$  O( $^1D$ ) des VAN-DER-WAALS Komplexes. Mit diesem Zustand korrelieren weiterhin die CO<sub>2</sub>-Zustände  $1^1\Delta$  und  $1^1\Pi$ . Mit dem Grundzustand des Komplexes OC( $^1\Sigma^+$ )  $\cdots$  O( $^3P$ ) korrelieren die Triplettzustände CO<sub>2</sub>( $1^3\Pi$ ) und CO<sub>2</sub>( $1^3\Sigma^-$ ). Der OC( $^1\Sigma^+$ )  $\cdots$  O( $^3P$ )-Komplex liegt in der Argonmatrix stabil vor, da eine Rückreaktion zu CO<sub>2</sub>( $1^1\Sigma^+$ ) wegen einer Potentialbarriere nicht möglich ist. Dies gilt

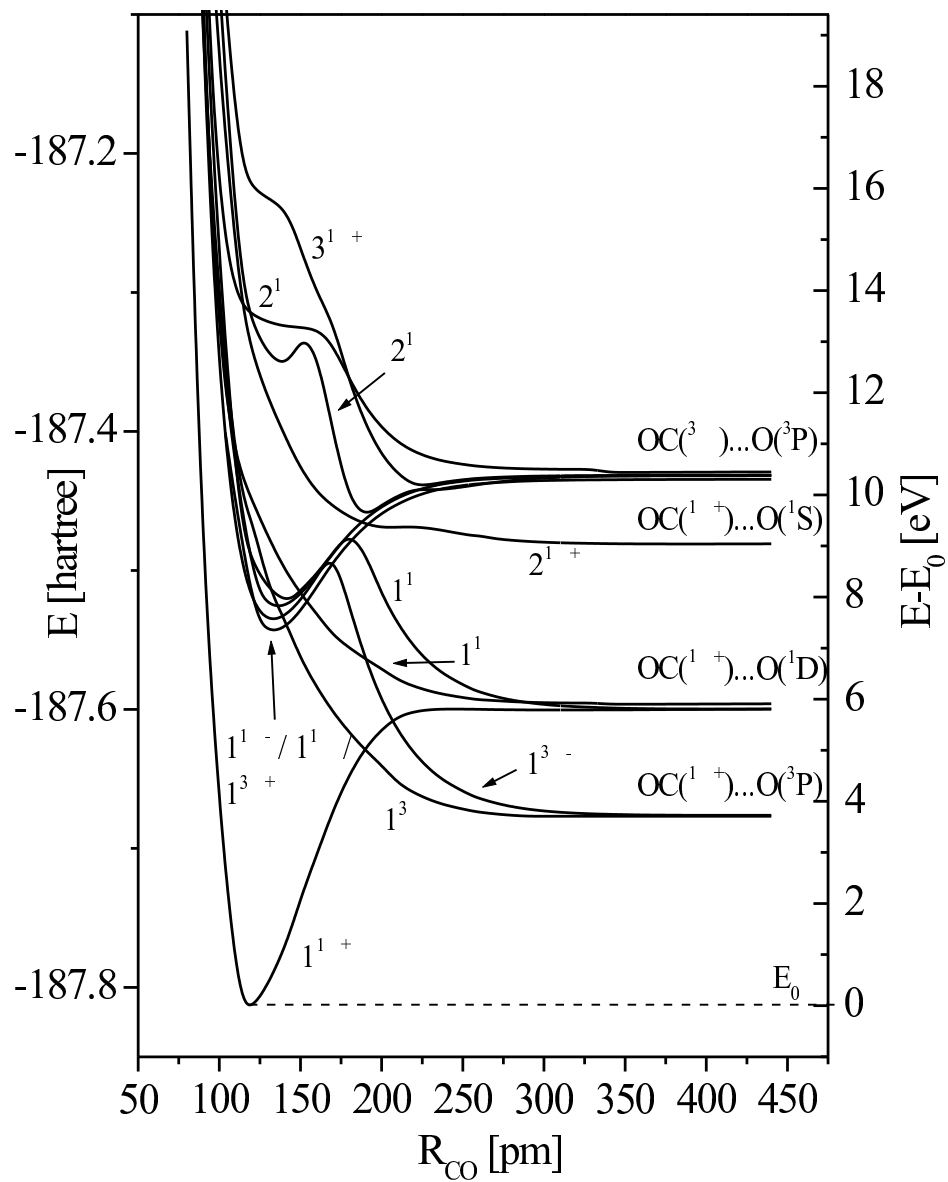


Abbildung 6.6: RASSCF-Potentialkurven der CO<sub>2</sub>-Dissoziation.

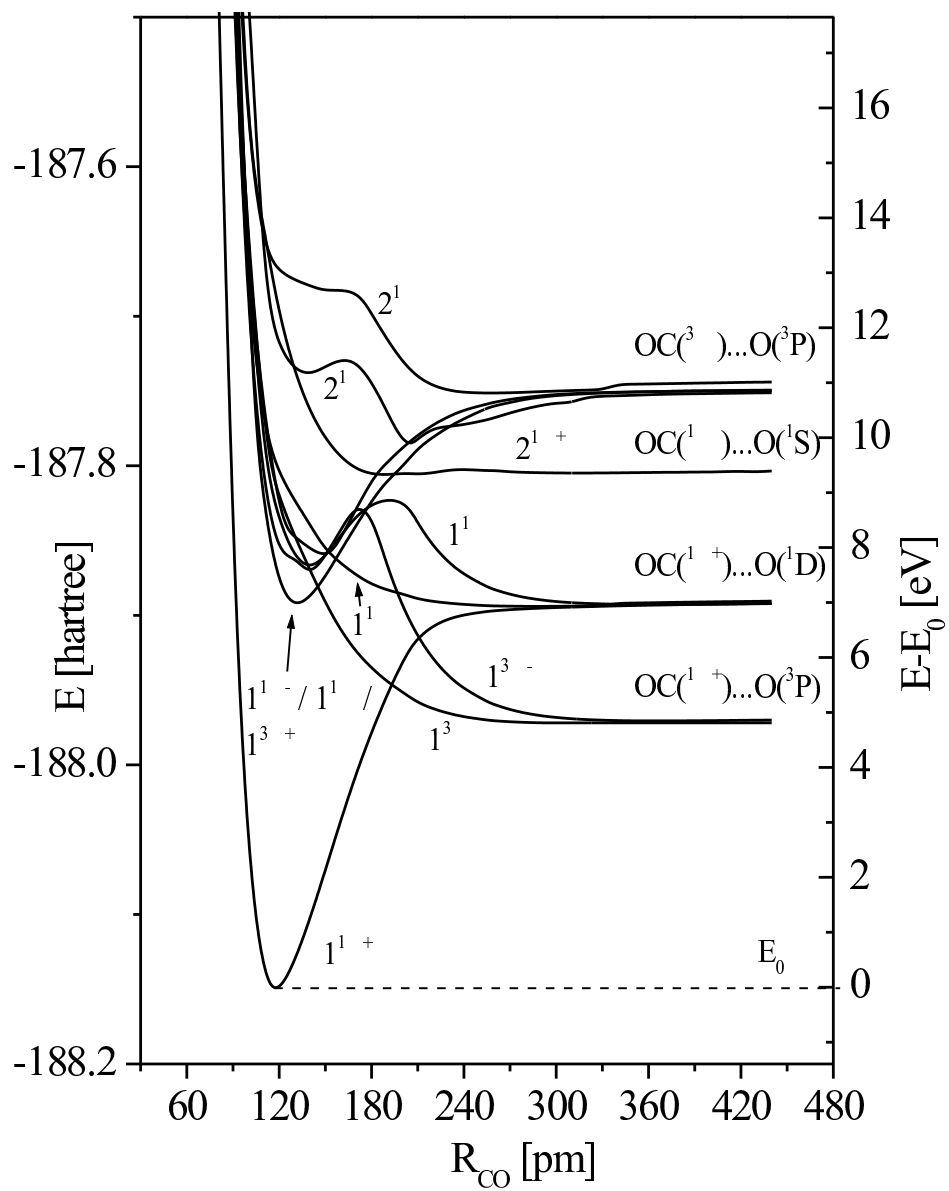


Abbildung 6.7: CASPT2-Potentialkurven der CO<sub>2</sub>-Dissoziation.

Photodissoziation	RASSCF	CASPT2
$\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$	3,71	4,81
$\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(^1\text{D})$	5,90	7,02
$\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(^1\text{S})$	9,03	9,36
$\text{CO}(\text{a}^3\Pi) + \text{O}(^3\text{P})$	10,45	10,83

*Tabelle 6.14:* Berechnete Energien (in eV) der  $\text{CO}_2$ -Photodissoziationsreaktionen bei  $r \rightarrow \infty$  im Vergleich.

allerdings nur im hier behandelten linearen Fall. Die Winkelabhängigkeit verändert die Barriere, wie anhand theoretischer Untersuchungen am  $\text{CO}_2$  gezeigt werden konnte [17]. Die Höhe der Barriere wird im Fall der RASSCF-Rechnungen mit 1,28 eV und bei den CASPT2-Rechnungen mit 0,71 eV vorhergesagt. Beide Werte sind größer als die bei  $\text{SC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{S}(^3\text{P})$  angegebenen, was darauf hinweist, daß der  $\text{OC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(^3\text{P})$ -Komplex stabiler als der aus  $\text{CS}_2$  stammende Komplex ist.

Die Verlässlichkeit dieser Daten wird mit Hilfe der experimentell bekannten Übergangsenergien abgeschätzt. Die Energiedifferenz der Zustände von  $\text{OC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(^1\text{S})$  und  $\text{OC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(^1\text{D})$  entspricht im RASSCF-Verfahren 3,24 eV (383 nm) und wird damit im Vergleich zum experimentellen Wert von 2,21 eV (560 nm) deutlich überschätzt. Im CASPT2-Verfahren wird der Wert mit 2,42 eV (513 nm) wesentlich besser vorhergesagt. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, daß die mit dem RASSCF-Verfahren berechnete Energiebarriere zu hoch ist. Der Abstand zwischen  $\text{OC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(^1\text{S})$  und  $\text{OC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(^3\text{P})$  beträgt im RASSCF-Verfahren 5,32 eV (233 nm) (exp: ca. 4,2 eV  $\approx$  295 nm [15]; 315 nm in Xe [16]), wird aber im CASPT2-Verfahren mit 4,53 eV (274 nm) besser angenähert.

Interessant ist der Verlauf des  $\text{CO}_2(2^1\Sigma^+)$ -Potentials. Der  $\text{CO}_2(2^1\Sigma^+)$ -Zustand korreliert, wie der entsprechende  $\text{CS}_2$ -Zustand, mit demjenigen Zustand des Komplexes, aus dem die  $^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D}$ -Emission erfolgt, d.h. mit dem Zustand  $\text{OC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(^1\text{S})$ . Während der  $\text{CS}_2(2^1\Sigma^+)$ -Zustand ein Minimum aufweist und energetisch unterhalb von  $\text{SC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{S}(^1\text{S})$  lokalisiert ist, ist der  $\text{CO}_2(2^1\Sigma^+)$ -Zustand repulsiv und befindet sich im Bereich der elektro-

nischen Anregung in diesen Zustand energetisch oberhalb von  $\text{OC}(^1\Sigma^+) \dots \text{O}(^1\text{S})$ . Diese Begebenheit hat entscheidende Unterschiede sowohl im Dissoziationsverhalten von CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> nach einer elektronischen Anregung als auch nach der Rekombination von CO und O bzw. CS und S zur Folge. Während CS<sub>2</sub>, wie experimentell bestätigt wurde [90], vornehmlich über die Triplettkanäle deaktiviert wird, führt derselbe Prozeß bei CO<sub>2</sub> zu  $\text{CO}(^1\Sigma^+)$  und  $\text{O}(^1\text{S})$ . Dies bedeutet, daß nach der CO<sub>2</sub>-Dissoziation, die auch die Folge einer vorangegangenen Rekombination von CO und O im photochemisch induzierten Energietransferprozeß sein kann, die  $\text{O}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission beobachtet wird. Die im Gegensatz zur  $\text{O}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$  nur schwach zu detektierenden Signale der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Emission beim photochemisch induzierten Energietransfer (in einer nichtrelaxierten *site*) müssen also *nicht* unbedingt auf einen schwachen Transferprozeß zurückgeführt werden, sondern auf die Detektierbarkeit des Emissionssignals selber. Dieser Befund steht im Einklang mit den Aussagen, die in den Kapiteln mit den experimentellen Untersuchungen angeführt wurden. Die berechneten Energien für die CO<sub>2</sub>-Dissoziationsreaktionen sind in Tabelle 6.14 aufgeführt.





# Kapitel 7

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Energietransferprozesse in Edelgasmatrizen zwischen Spezies untersucht, die nach der Photolyse von  $\text{CS}_2$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{OCS}/\text{N}_2\text{O}$  entstehen. Bei den  $\text{CS}_2$ - und  $\text{OCS}$ -Experimenten stand die Frage im Vordergrund, ob der photochemisch induzierte Energietransfer von  $\text{CO}$  auf  $\text{O}$ , der von GUDIPATI nach  $\text{CO}_2$ -Photolyse in Ar-Matrizen im VAN-DEER-WAALS-Komplex  $\text{OC}\cdots\text{O}$  gefunden wurde [15, 16] und über die  $\text{O}(^1\text{S}) \rightarrow ^1\text{D}$ -Emission nachgewiesen wird, in den Komplexen  $\text{SC}\cdots\text{S}$ , bzw.  $\text{OC}\cdots\text{S}$  ebenfalls stattfindet. Es mußte zunächst gezeigt werden, daß diese Komplexe in der Matrix stabil vorliegen und nicht zu den Muttermolekülen zurückreagieren. Dies wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie gezeigt und mit theoretischen Untersuchungen untermauert. Der Vergleich der IR-Spektren von  $\text{CS}$  und  $\text{CO}$  nach  $\text{CS}_2$ - und  $\text{OCS}$ -Photolyse mit den aus der Literatur bekannten Spektren zeigt deutlich den Einfluß des S-Atoms auf die Spezies, der auf eine Nachbarschaft von  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CS}$  und  $\text{S}$  hinweist. Anhand der in dieser Arbeit mit dem RASSCF- und CASPT2-Verfahren berechneten Potentialkurven der  $\text{CS}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Dissoziation und in der Literatur bekannten RASSCF-Kurven von  $\text{OCS}$  konnte erklärt werden, *warum* die Fragmente  $\text{CO}/\text{CS}$  und  $\text{S}$  aber auch  $\text{CO}$  und  $\text{O}$ , selbst wenn sie gemeinsam in einer Kavität vorliegen, nicht mehr zurückreagieren. Der Grundzustand der Komplexe [z.B. bei  $\text{CS}_2$ :  $\text{SC}(^1\Sigma^+) \cdots \text{S}(^3\text{P})$ ] kann, zumindest in einer linearen Anordnung von  $\text{CS}$  und  $\text{S}$ , nur über eine Potentialbarriere zum Grundzustand der Muttermoleküle [ $\text{CS}_2(^1\Sigma_g^+)$ ] reagieren. In einer gewinkel-

ten Geometrie kann eine solche Barriere, wie im Fall von  $\text{CO}_2$  gezeigt wurde, überwunden werden [17]; da das umgebende Ar-Gitter aber die Mobilität der Spezies herabsetzt, wird ein Großteil zu einem *van-der-Waals*-Komplex gezwungen. Der photochemisch induzierte Energietransfer in  $\text{SC} \cdots \text{S}$  wurde erstmals nach der  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ -Laseranregung mit 257 nm über die  $\text{S}(\text{S}^1\text{S} \rightarrow \text{S}^1\text{D})$ -Emission nachgewiesen. Da in dieser Arbeit, entsprechend den von GUDIPATI an  $\text{CO}_2$  durchgeführten Untersuchungen, weder bei den Synchrotron-, noch bei den Laserexperimenten eine  $\text{CS}_2$ -Emission nachgewiesen werden konnte, wurde der Mechanismus über den Ausschluß aller anderen denkbaren Prozesse (FÖRSTER, DEXTER, trivialer Mechanismus) bestimmt.

Die Experimente am Berliner Synchrotron BESSY I (Kapitel 5) ließen zusammen mit den Ergebnissen der theoretischen Untersuchungen (Kapitel 6) eine zu einem wesentlich tieferen Verständnis führende genauere Charakterisierung des photochemisch induzierten Energietransfers zu. Es konnte gezeigt werden, daß bei  $\text{CS}_2$  und  $\text{CO}_2$  die energetische Lage des zu  $\text{SC}(\text{S}^1\Sigma^+) \cdots \text{S}(\text{S}^1\text{S})$  bzw.  $\text{OC}(\text{S}^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(\text{S}^1\text{S})$  korrelierenden  $^1\Sigma_u^+$ -Zustands der Muttermoleküle die Nachweisbarkeit des photochemisch induzierten Energietransfers entscheidend beeinflusst. Der  $^1\Sigma_u^+$ -Zustand ist bei  $\text{CS}_2$  gebunden und *unterhalb* von  $\text{SC}(\text{S}^1\Sigma^+) \cdots \text{S}(\text{S}^1\text{S})$  lokalisiert, während er bei  $\text{CO}_2$  repulsiv ist und *oberhalb* von  $\text{OC}(\text{S}^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(\text{S}^1\text{S})$  liegt. Daraus resultiert, daß das während des Transfers gebildete angeregte  $\text{CO}_2$ -Molekül zu  $\text{OC}(\text{S}^1\Sigma^+) \cdots \text{O}(\text{S}^1\text{S})$  mit sich anschließender  $\text{O}(\text{S}^1\text{S} \rightarrow \text{S}^1\text{D})$ -Emission zerfällt,  $\text{CS}_2$  aber über Triplettkanäle zu  $\text{SC}(\text{S}^1\Sigma^+) \cdots \text{S}(\text{S}^1\text{D})$  und  $\text{SC}(\text{S}^1\Sigma^+) \cdots \text{S}(\text{S}^3\text{P})$  dissoziiert. Da der photochemisch induzierte Energietransfer aber bisher nur über die  $\text{O}/\text{S}(\text{S}^1\text{S} \rightarrow \text{S}^1\text{D})$ -Emission detektiert werden konnte, ist er im  $\text{SC} \cdots \text{S}$ -Komplex mittels Fluoreszenzspektroskopie nicht nachweisbar. Wie die Experimente zeigen, gilt diese Einschränkung *nur* in einer *site*, in welcher  $\text{SC} \cdots \text{S}$  relaxiert vorliegt. In einer engen nichtrelaxierten *site*, wie sie für den  $\text{SC} \cdots \text{S}$ -Komplex (ähnlich wie für  $\text{OC} \cdots \text{O}$  eine einfach substituierte *site*) eine zweifach substituierte *site* darstellt, können die Energien von  $\text{CS}_2(^1\Sigma_u^+)$  und  $\text{SC}(\text{S}^1\Sigma^+) \cdots \text{S}(\text{S}^1\text{S})$  durch Wechselwirkungen zwischen CS und S angeglichen werden. Die  $\text{CS}_2$ -Dissoziation kann dann in geringem Maße aus angeregten Schwingungsniveaus des  $^1\Sigma_u^+$ -Zustands zu einer *äußerst* schwachen  $\text{S}(\text{S}^1\text{S} \rightarrow \text{S}^1\text{D})$ -Emission

führen.

Bei OCS wurde für die nur schwache Detektierbarkeit des Energietransfers von CO auf S im  $\text{OC}\cdots\text{S}$ -Komplex eine andere Erklärung gefunden. Der  $\text{OCS}(^1\Sigma_u^+)$ -Zustand ist repulsiv und liegt energetisch oberhalb von  $\text{OC}(^1\Sigma^+)\cdots\text{S}(^1\text{S})$ , so daß eine gute Nachweisbarkeit des Energietransfers erwartet wurde. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Rekombination von OCS nach  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma)$ -Anregung über einen in der Matrix energetisch ungünstigen RYDBERG-Zustand erfolgt. Damit ist die Nachweisbarkeit kein Problem der Dissoziation, sondern der Rekombination von OCS.

Interessant ist, wie sich die spektroskopischen Eigenschaften der einzelnen *van-der-Waals*-Komplexe abhängig vom zur Verfügung stehenden Platz in einer bestimmten *site* verhalten. GUDIPATI zeigte, daß der  $\text{OC}\cdots\text{O}$ -Komplex sowohl in einer einfach, als auch in einer zweifach substituierten *site* entsteht, da  $\text{CO}_2$  in beiden *sites* abgeschieden wird. In der zweifach substituierten *site* verhalten sich CO und O als wären sie isoliert, während in der einfach substituierten *site* die starke Wechselwirkung zwischen diesen Spezies durch die Verbreiterung und Verschiebung der Banden dokumentiert wird. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß der  $\text{SC}\cdots\text{S}$ -Komplex in einer zweifach substituierten *site* (in einer einfach substituierten *site* kann  $\text{CS}_2$  wegen der Molekülgröße nicht abgeschieden werden) sich wie  $\text{CO}_2$  in einer einfach substituierten *site* verhält: es ist im Komplex eine deutliche Verschiebung der CS-Banden im Vergleich zum isolierten Molekül zu beobachten. Im Spektrum der  $\text{S}(^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D})$ -Bande tritt diese Verschiebung ebenfalls auf. Die spektroskopischen Charakteristika von CO im  $\text{OC}\cdots\text{S}$ -Komplex, der in einer zweifach substituierten *site* vorliegt (wie  $\text{CS}_2$  kann OCS nicht in einer einfach substituierten *site* abgeschieden werden) reihen sich nahtlos zwischen  $\text{OC}\cdots\text{O}$  und  $\text{SC}\cdots\text{S}$  ein: im  $\text{OC}\cdots\text{S}$ -Komplex zeigen die OC-Banden, wie diejenigen im in einer zweifach substituierten *site* vorliegenden  $\text{OC}\cdots\text{O}$ -Komplex keine Verschiebung; die Wechselwirkung zwischen CO und S wird aber an der Bandenverbreiterung deutlich.

Bei den  $\text{CS}_2$ -Experimenten wurde desweiteren untersucht, wie der Energietransfer von CS auf S nach der Anregung in andere CS-Zustände als den  $\text{CS}(\text{A}^1\Pi)$ -Zustand vollzogen wird. Es wurde gezeigt, daß die Energieübertragung von  $\text{CS}(\text{B}^1\Sigma^+)$  auf  $\text{S}(^3\text{P})$  einem FÖRSTER- oder DEXTER-Mechanismus

folgt. Nach dem gleichen Mechanismus erfolgt der Energietransfer nach der Anregung in den  $\text{CS}(\text{C}^1\Sigma^+)$ - und  $\text{CS}(\text{E}^1\Pi)$ -Zustand und anschließender Desaktivierung zu  $\text{CS}(\text{B}^1\Sigma^+)$ . Darüber hinaus konnte ein effizienter Energietransfer nach der  $\text{S}({}^3\text{S} \leftarrow {}^3\text{P})$ -Anregung auf  $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+)$  detektiert werden, der ebenfalls nach einem FÖRSTER- oder DEXTER-Mechanismus vollzogen wird. Bei den OCS-Experimenten wurde neben dem photochemisch induzierten Energietransfer von CO auf S ein Energietransfer von  $\text{S}({}^3\text{P})$  auf  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$  festgestellt, der ebenfalls nur über diesen Prozeß erklärt werden kann.

Bei den  $\text{SO}_2$ -Experimenten sollte untersucht werden, ob der photochemisch induzierte Energietransfer auch in nichtlinearen VAN-DER-WAALS-Komplexen nach der Photolyse eines gewinkelten Moleküls stattfinden kann. Wie gezeigt werden konnte, liegen die  $\text{SO}_2$ -Photolyseprodukte SO und O aber nicht als Komplexe vor, sondern befinden sich in verschiedenen Kavitäten. Das SO-Molekül wurde in dieser Arbeit, entgegen der in der Literatur vorhandenen Meinung [127] eindeutig in zwei verschiedenen *sites* identifiziert. Ein Energietransfer von SO (beispielsweise aus dem  $\text{D}^3\Pi$ -Zustand) auf O konnte nicht festgestellt werden, statt dessen wurde der Energietransfer von  $\text{S}({}^3\text{S})$ , einem Schwefelzustand, der im selben energetischen Bereich wie der  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi)$ -Zustand lokalisiert ist, auf ArO detektiert. Der atomare Schwefel bildet sich dabei durch die Photolyse von SO. Der Energietransfer von  $\text{S}({}^3\text{S})$  auf ArO, sowie die Ausbleiben dieses Prozesses im Fall des bei gleicher Energie lokalisierten  $\text{SO}(\text{D}^3\Pi)$ -Zustands wurde über die Fähigkeit des Schwefels zur S-Ar-O-Bildung erklärt. Eine entsprechende OS-Ar-O-, bzw. SO-Ar-O-Bildung ist erschwert, da SO die richtige Orientierung zu ArO vorweisen muß und für die Bindung zu ArO benötigte Elektronen von der SO-Bindung abgezogen werden.

Sehr interessante Ergebnisse förderte die Untersuchung der Energietransferprozesse im System CO/SO, das durch die Photolyse von OCS und  $\text{N}_2\text{O}$  generiert wurde, zutage. Es wurde gezeigt, daß die Produkte SO und CO entweder in einer gemeinsamen Kavität, oder in zwei verschiedenen, aber benachbarten Kavitäten gebildet werden. Beide SO- und CO-*sites* konnten in den Spektren eindeutig voneinander unterschieden werden. Der Energietransfer von CO auf SO folgt dem FÖRSTER-Mechanismus und wird *ausschließlich* innerhalb eines CO/SO-Paares beobachtet. Dies heißt, daß ein

CO-Molekül aus *site* I die Energie nur auf SO in *site* I überträgt (*site* I: isolierte Moleküle und benachbarte Kavitäten), ein CO-Molekül aus *site* II überträgt die Energie dagegen nur auf ein ebenfalls in *site* II befindliches SO-Molekül (*site* II: direkt benachbarte Moleküle innerhalb einer gemeinsamen Kavität). Diese Art des Energietransfers wurde von unserer Arbeitsgruppe als *site-sensitiver Energietransfer* bezeichnet. Erklärt wurde dieses Phänomen über die Abstandsabhängigkeit des FÖRSTER-Mechanismus: da die CO und SO-Bildung nur innerhalb eines bestimmten Radius des ursprünglichen OCS/N<sub>2</sub>O-Paares stattfindet, ist es nachvollziehbar, daß der Energietransfer nur zwischen Molekülen der gleichen *site* abläuft.



# Literaturverzeichnis

- [1] Förster, T., *Ann. Phys.(Leipz.)* **2**, 55 (1948).
- [2] Förster, T., *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (1951).
- [3] Förster, T., *Disc. Faraday Soc.* **27**, 7 (1959).
- [4] Turro, N., *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, California (1978).
- [5] Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [6] Lin, S. H., *Mol. Phys.* **21**, 853 (1971).
- [7] Lin, S. H., *Proc. R. Soc. Lond. A* **335**, 51 (1973).
- [8] Scholes, G. D., Ghiggino, K. P., *J. Chem. Phys.* **101**, 1251 (1994).
- [9] Harcourt, R. D., Scholes, G. D., Ghiggino, K. P., *J. Chem. Phys.* **101**, 10521 (1994).
- [10] Scholes, G., Harcourt, R. D., Ghiggino, K. P., *J. Chem. Phys.* **102**, 9574 (1995).
- [11] Andrews, D. L., *Chem. Phys.* **135**, 195 (1989).
- [12] Lin, S. H., Xiao, W. Z., Dietz, W., *Phys. Rev. E* **47**, 3698 (1993).
- [13] Barber, J., ed., *The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology*, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam (1992).

- 
- [14] Renger, G., in: *The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology*, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam (1992).
- [15] Gudipati, M. S., *J. Phys. Chem. A* **101**, 2003 (1997).
- [16] Wagner, R., Schouren, F., Gudipati, M., *J. Phys. Chem.* **104**, 3593 (2000).
- [17] Wagner, R., *Photochemie und Photophysik matrixisolierter van-der-Waals Komplexe*, Doktorarbeit, Logos Verlag Berlin (2001).
- [18] Whittle, E., Dows, D., Pimentel, G., *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).
- [19] Anderson, K., Blomberg, M. R. A., Fölscher, M. P., Karlström, R., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Neogrady, P., Olsen, J., Roos, B. O., Sadley, A. J., Schütz, M., L. S., Serrano-Andres, L., Siegbahn, P. E. M., Widmark, P.-O., *Molcas Version 4.0.*, Dept. of Theor. Chem., Chem. Center, Univ. of Lund, P.O.B. 124, s-221 00 Lund, Sweden (1997).
- [20] Förster, T., *Z. Naturforsch.* **4a**, 321 (1949).
- [21] Hartree, D., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [22] Vock, V., *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [23] Ritz, W., *J. Reine Angew. Math.* **135**, 1 (1909).
- [24] Brillouin, L., *Actualities SCI. Ind.* **71** (1933).
- [25] Langhoff, S., Davidson, E., *Int. Quantum Chem.* **8**, 61 (1974).
- [26] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England (1999).
- [27] Meyer, B., *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier Publishing Company, Inc., New York (1971).
- [28] Andrews, L., Moskovits, M., eds., *Chemistry and Physics of MATRIX-ISOLATED SPECIES*, Physical Sciences and Engineering Division, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1989).



- [29] Kalb, M., *Wechselwirkungen zwischen aromatischen Molekülen und O<sub>2</sub> bzw. CO in Argon-Matrizen*, Doktorarbeit, Universität zu Köln (1999).
- [30] Geigle, K. P., *Hochaufgelöste Fluoreszenz- und Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie an matrixisolierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen: Experiment und Theorie*, Doktorarbeit, Universität zu Köln (1999).
- [31] Henseler, D., *Investigations on the Structure and Photochemistry of Cyclophanes*, Doktorarbeit, Logos Verlag, Berlin (2000).
- [32] Rennert, P., Schmiedel, H., eds., *Physik*, Wissenschaftsverlag, Mannheim; Leipzig; Wien; Zürich (1995).
- [33] Koch, E., ed., *Handbook on Synchrotron Radiation*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford (1983).
- [34] Fournier, J., Deson, J., Vermeil, C., Robbe, J. M., Schamps, J., *J. Chem. Phys.* **70**, 5703 (1979).
- [35] Rabalais, J. W., McDonald, J. M., Scherr, V., McGlynn, S. P., *Chem. Rev.* **71**, 73 (1971).
- [36] Fournier, J., Lalo, C., Deson, J., Vermeil, C., *J. Chem. Phys.* **66**, 2656 (1977).
- [37] Givan, A., Loewenschuss, A., Bier, K. D., Jodl, H. J., *Chem. Phys.* **106**, 151 (1986).
- [38] Bahou, M., Lee, Y.-C., Lee, Y.-P., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 661 (2000).
- [39] Bernath, P. F., Dulick, M., Field, R. W., Hardwick, J. L., *J. Mol. Spectr.* **86**, 275 (1981).
- [40] Herzberg, G., *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1950).
- [41] Bohn, R. B., Hannachi, Y., Andrews, L., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6452 (1992).

- [42] Jacox, M. E., Milligan, D. E., *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 142 (1975).
- [43] Khriachtchev, L., Petterson, M., Pehkonen, S., Isoniemi, E., Räsänen, M., *J. Chem. Phys.* **111**, 1650 (1999).
- [44] Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Kohlenstoff Teil D4*, Frankfurt (Main), FRG (1977), Springer Verlag.
- [45] Bergemann, T., Cossart, D., *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 119 (1981).
- [46] Martin, W. C., Zalubas, R., Musgrove, A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 821 (1990).
- [47] Taylor, R. V., Walker, W. C., *Appl. Phys. Lett* **35**, 359 (1979).
- [48] Khriachtchev, L., Petterson, M., Isoniemi, E., Räsänen, M., *J. Chem. Phys.* **14**, 5747 (1998).
- [49] Zoval, J., Apkarian, V. A., *J. Phys. Chem.* **98**, 7945 (1994).
- [50] Kaufmann, V., Martin, W. C., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22**, 279 (1993).
- [51] Biemont, E., Garner, H., Federman, S., Li, Z. S., Svanberg, S., *ApJ* **502**, 1010 (1998).
- [52] von Eucken, A., ed., *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, I. Band: Atom und Molekularphysik, 1. Teil: Atome, Ionen*, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1950), Springer Verlag.
- [53] Roncin, J.-Y., Damany, N., Vodar, B., *Chem. Phys. Lett.* **3**, 197 (1969).
- [54] Berger, J. P., Couris, S., Gauyacq, D., *J. Chem. Phys.* **107**, 8866 (1997).
- [55] Morgan, R. A., Baldwin, M. A., Orr-Erwing, A. J., Ashfold, M. N. R., Buma, W. J., Milan, J. B., de Lange, C. A., *J. Chem. Phys.* **104**, 6117 (1996).

- 
- [56] Baker, J., Couris, S., *J. Chem. Phys.* **104**, 62 (1996).
- [57] Baker, J., Couris, S., *J. Chem. Phys.* **103**, 4847 (1995).
- [58] Baker, J., Konstantaki, M., Couris, S., *J. Chem. Phys.* **103**, 2436 (1995).
- [59] Baker, J., Couris, S., *J. Chem. Phys.* **104**, 6130 (1996).
- [60] Couris, S., Patsilinakou, E., Lotz, M., Grant, E. R., Fotakis, C., Cossart-Magos, C., Horani, M., *J. Chem. Phys.* **100**, 3514 (1994).
- [61] Perrin, J., *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris* **178**, 1924 (1924).
- [62] Perrin, J., *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris* **184**, 1097 (1927).
- [63] Perrin, F., *Ann. Chem. Phys.* **17**, 283 (1932).
- [64] Heicklen, J., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3562 (1963).
- [65] Bajema, L., Gouterman, M., Meyer, B., *J. Phys. Chem.* **75**, 2204 (1971).
- [66] Silvers, S. J., McKeever, M. R., *Chem. Phys.* **18**, 333 (1976).
- [67] Kasahara, H., Mikami, N., Ito, M., Iwata, S., Suzuki, I., *Chem. Phys.* **86**, 173 (1984).
- [68] Kajihara, H., Okada, F., Seiichiro, K., *Chem. Phys.* **186**, 395 (1994).
- [69] Takizawa, K., Takami, A., Koda, S., *J. Phys. Chem. A* **104**, 3693 (2000).
- [70] Winn, J. S., *J. Chem. Phys.* **94**, 5275 (1991).
- [71] Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Kohlenstoff Teil D5*, Frankfurt (Main), FRG (1977), Springer Verlag.
- [72] Lang, V. I., Winn, J. S., *J. Chem. Phys.* **94**, 5270 (1991).
- [73] Anderson, D. T., Winn, J. S., *J. Phys. Chem.* **104**, 3472 (2000).

- 
- [74] Verderame, F. D., Nixon, E. R., *J. Chem. Phys.* **44**, 43 (1966).
- [75] Perutz, R. N., Turner, J. J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69**, 452 (1973).
- [76] Duhost, H., *Chem. Phys.* **12**, 139 (1976).
- [77] Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Kohlenstoff Teil C1*, Frankfurt (Main), FRG (1970), Springer Verlag.
- [78] Brewer, L., Brabson, G. D., *J. Chem. Phys.* **44**, 3274 (1966).
- [79] Kiljunen, T., Eloranta, J., Kunttu, H., Khriachtchev, L., Pettersson, M., Räsänen, M., *J. Chem. Phys.* **112**, 7475 (2000).
- [80] Hamaguchi, H., Tasumi, M., *Chem. Phys. Lett.* **91**, 406 (1982).
- [81] Bondybey, V., English, J. H., *J. Chem. Phys.* **69**, 1865 (1978).
- [82] Bondybey, V., English, J. H., *J. Chem. Phys.* **72**, 3113 (1980).
- [83] Swope, W. C., Yuan-Pern, L., Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **70**, 947 (1979).
- [84] Smardzewski, R. R., *J. Chem. Phys.* **68**, 2878 (1978).
- [85] Price, W. C., Simpson, D. M., *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **165**, 272 (1938).
- [86] Douglas, A., Zanon, I., *J. Chem. Phys.* **42**, 627 (1964).
- [87] Thomson, C. L., Madsen, D., Thorgersen, J., Byberg, J. R., Keiding, S. R., *J. Chem. Phys.* **111**, 703 (1999).
- [88] Waller, I. M., Hepburn, J. W., *J. Chem. Phys.* **87**, 3261 (1987).
- [89] Mank, A., Starrs, C., Jegu, M. N., Hepburn, J. W., *J. Chem. Phys.* **104**, 3609 (1996).
- [90] Farmanara, P., Stert, V., Radloff, W., *J. Chem. Phys.* **111**, 5338 (1999).
- [91] Gudipati, M. S., Kalb, M., *Chem. Phys. Lett.* **307**, 27 (1999).

- 
- [92] Donovan, R., Husain, D., Stevenson, C., *Trans. Faraday Soc.* **66**, 1 (1970).
- [93] Carlson, T. A., Copley, J., Duric, N., Erman, P., Larson, M., *Chem. Phys.* **42**, 81 (1979).
- [94] Coxon, J. A., Marcoux, P. J., Sester, D. W., *Chem. Phys.* **17**, 403 (1976).
- [95] Mahon, C., Stampanoni, A., Luque, J., Crosley, D., *J. Mol. Spectrosc.* **183**, 18 (1997).
- [96] Bondeybey, V. E., English, J. H., *J. Chem. Phys.* **72**, 3113 (1980).
- [97] ter Horst, M. A., Jameson, C. J., *J. Chem. Phys.* **105**, 6787 (1996).
- [98] Schouren, F., *Experimentelle und theoretische Untersuchungen an matrixisolierten Sauerstoff-Atomen*, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1998).
- [99] Yang, S. C., Freedman, A., Kawasaki, M., Bersohn, R., *J. Chem. Phys.* **72**, 4058 (1980).
- [100] Butler, J. E., Drodzski, W. S., McDonald, J. R., *Chem. Phys.* **50**, 413 (1980).
- [101] Tanaka, Y., Jursa, A. S., LeBlanc, F. J., *J. Phys. Chem.* **32**, 1205 (1960).
- [102] Taylor, R. V., Walker, W. C., Monahan, K. M., Rehn, V., *J. Chem. Phys.* **72**, 6743 (1980).
- [103] Yamanouchi, K., Ohde, K., Hishikawa, A., in: Pierre Gaspard, Irene Burghardt, I. P., Rice, S. A., eds., *Chemical Reactions and Their Control on the Femtosecond Time Scale, XXth Solvay Conference on Chemistry*, vol. 101 of *Advances in Chemical Physics*, p. 789. John Wiley & Sons, Inc. (1997).
- [104] Leclerc, B., Poulin, A., Roy, D., Hubin-Franskin, M.-J., Delwiche, J., *J. Chem. Phys.* **75**, 5329 (1981).

- 
- [105] Nenner, I., Hubin-Franskin, M., Delwiche, J., Morin, P., Bodeur, S., *J. Mol. Struct.* **173**, 269 (1988).
- [106] Feng, R., Cooper, G., Brion, C., *Chem. Phys.* **252**, 359 (2000).
- [107] Federman, S. R., Cardeli, J. A., *APJ* **452**, 269 (1995).
- [108] Brom Jr., J. M., Lepak, E. J., *Chem. Phys. Lett.* **41**, 185 (1976).
- [109] Breckenbridge, W. H., Taure, H., *J. Chem. Phys.* **53**, 1750 (1970).
- [110] Hishikawa, A., Ohde, K., Itakura, R., Liu, S., Yamanouchi, K., Yamashita, K., *J. Phys. Chem.* **101**, 694 (1997).
- [111] Lee, Y.-P., Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.* **69**, 3063 (1978).
- [112] Teault, D. E., Smardzewski, R. R., *J. Chem. Phys.* **69**, 3182 (1978).
- [113] Roubin, P., Varin, S., Crepin, C., Gauthier-Roy, B., Flank, A. M., Delaunay, R., Pompa, M., Tremblay, B., *J. Chem. Phys.* **109**, 7945 (1998).
- [114] Brand, J. C. D., Chiu, P. H., Hoy, A. R., *J. Mol. Spectrosc.* **60**, 43 (1976).
- [115] Jones, V. T., Coon, J. B., *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 45 (1973).
- [116] Okabe, H., *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7095 (1971).
- [117] Yamanouchi, K., Okunishi, M., Endo, Y., Tsuchiya, S., *J. Mol. Struct.* **352/353**, 541 (1995).
- [118] Becker, S., Braatz, C., Lindner, J., Tiemann, E., *Chem. Phys.* **196**, 275 (1995).
- [119] Katagiri, H., Sako, T., Hishikawa, A., Yazaki, T., Onda, K., Yamanouchi, K., Yoshino, K., *J. Mol. Struct.* **413–414**, 589 (1997).
- [120] Ray, P. C., Arendt, M. F., Butler, L. J., *J. Chem. Phys.* **109**, 5221 (1998).

- 
- [121] Sako, T., Hishikawa, A., Yamanouchi, K., *Chem. Phys. Lett.* **294**, 571 (1998).
- [122] Nachtigall, P., Hrusak, J., Bludsky, O., Iwata, S., *Chem. Phys. Lett.* **303**, 411 (1999).
- [123] Ivanco, M., Hager, J., Sharfin, W., Wallace, S. C., *J. Chem. Phys.* **78**, 6531 (1983).
- [124] Holland, D. M. P., Shaw, D. A., Hayes, M. A., *Chem. Phys.* **201**, 299 (1995).
- [125] Phillips, L. F., Smith, J. J., Meyer, B., *J. Mol. Spectrosc.* **29**, 230 (1969).
- [126] Long, S. R., Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.* **66**, 2219 (1977).
- [127] Zen, C.-C., Tang, F.-T., Lee, Y.-P., *J. Chem. Phys.* **96**, 8054 (1992).
- [128] Barnes, K. H., Fink, E. H., *Chem. Phys. Lett.* **67**, 310 (1979).
- [129] Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Schwefeloxide Ergänzungsband 3*, Frankfurt (Main), FRG (1980), Springer Verlag.
- [130] Lalo, C., Vermeil, C., *J. Photochem.* **3**, 441 (1975).
- [131] Lalo, C., Vermeil, C., *J. Photochem.* **1**, 321 (1972/73).
- [132] Halstead, C. J., Thrush, B. A., *Proc. Roy. Soc.[London] A* **295**, 363 (1966).
- [133] Maillard, D., Allavara, M., Perchard, J. P., *Spectrochim. Act.* **31A**, 1523 (1975).
- [134] Shelton, R. D., Nielsen, A. H., *J. Chem. Phys.* **21**, 2178 (1953).
- [135] Kugel, R., Taube, H., *J. Phys. Chem.* **79**, 2130 (1975).
- [136] Allavena, M., Rysnik, R., White, D., *J. Chem. Phys.* **50**, 3399 (1969).

- 
- [137] Schriver, A., Schriver, L., Perchard, J. P., *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 125 (1988).
- [138] Spoliti, M., Grosso, V., Cesaro, S. N., *J. Mol. Struct.* **21**, 7 (1974).
- [139] Sass, C. S., Ault, B. S., *J. Phys. Chem.* **88**, 432 (1984).
- [140] Andrews, L., Withnall, R., Hunt, R. D., *J. Phys. Chem.* **92**, 78 (1988).
- [141] Chen, L.-S., Lee, C.-I., Lee, Y.-P., *J. Chem. Phys.* **105**, 9454 (1996).
- [142] Jou, S.-H., Shen, M.-Y., Yu, C.-H., Lee, Y.-P., *J. Chem. Phys.* **104**, 5745 (1996).
- [143] Nord, L., *J. Mol. Struct.* **96**, 19 (1982).
- [144] Wierzejewska-Hnat, M., Schriver, A., Schriver-Mazzuoli, L., *Chem. Phys.* **183**, 117 (1994).
- [145] Wierzejewska, M., Mielke, Z., Wieczorek, R., Latajka, Z., *Chem. Phys.* **228**, 17 (1998).
- [146] Fournier, J., Deson, J., Vermail, C., Pimentel, J., *J. Chem. Phys.* **70**, 5726 (1979).
- [147] Fournier, J., Mohammed, H. H., Deson, J., Maillard, D., *Chem. Phys.* **70**, 39 (1982).
- [148] Maillard, D., Fournier, J., Mohammed, H. H., Giradet, C., *J. Chem. Phys.* **78**, 5480 (1983).
- [149] Giradet, C., Maillard, D., Fournier, J., *J. Chem. Phys.* **84**, 4429 (1986).
- [150] Fournier, J., Mohammed, H. H., Deson, J., Vermeil, C., *J. Chem. Phys.* **73**, 6039 (1980).
- [151] Hibbert, A., Biemount, E., Godefroid, M., Vacek, N. J., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3943 (1991).
- [152] Itikawa, Y., Ichimura, A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 637 (1990).



- [153] Colin, R., *Can. J. Phys.* **47**, 979 (1969).
- [154] Apkarian, V. A., Schwentner, N., *Chem. Rev.* **99**, 1481 (1999).
- [155] Herzberg, G., *Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1966).
- [156] Morino, Y., Kikuchi, Y., Saito, S., Hirota, E., *J. Mol. Spectrosc.* **13**, 95 (1964).
- [157] Hoy, A. R., Brand, J. C. D., *Mol. Phys.* **36**, 1409 (1978).
- [158] Lee, L., Suto, M., *J. Chem. Phys.* **80**, 4718 (1984).
- [159] Gudipati, M. S., *Chem. Phys. Lett.* **248**, 452 (1996).
- [160] Krupenie, P. H., ed., *The Band Spectrum of Carbon Monoxide*, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington D.C. (1966).
- [161] Frisch, M. J., Tucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., Pople, J. A., *Gaussian 98 (Revision A.1)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [162] Pierloot, K., Dumez, B., Widmark, P.-O., Roos, B., *Theor. Chim. Acta* **98**, 87 (1995).